



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée à

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

par

Narjes Beigom MORTAZAVI AMIRI

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

préparée au **Laboratoire de Chimie et Physique- Approche Multi-Échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC)**

École Doctorale

Synthèses, Expérience, Simulations, Applications de la Molécules aux Édifices Supramoléculaires (SESAMES)

Discipline: Physique de la matière condensée

**Relation entre motifs structuraux et dynamique de
réseau dans les cristaux mixtes Cu-Zn-Sn-Se:
étude premiers principes**

Date de soutenance : le 13 décembre 2013

Composition du Jury :

M. Liviu CHIONCEL (Université d'Augsbourg) :	Rapporteur
M. Ludger WIRTZ (Université de Luxembourg) :	Rapporteur
M. Andrei POSTNIKOV (Université de Lorraine– Metz) :	Directeur de thèse
Mme Susanne SIEBENTRITT (Université de Luxembourg) :	Co-directeur de thèse
M. Philippe BARANEK (EDF) :	Examineur
M. Olivier PAGÈS (Université de Lorraine – Metz) :	Examineur
M. Jean-Marc RAULOT (Université de Lorraine – Metz) :	Examineur

À la mémoire de ma sœur

Remerciements

En premier lieu, j'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, M Andrei POSTNIKOV pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Ce fut un plaisir de travailler à son côté.

J'adresse également mes sincères remerciements à mon co-directeur de thèse, Mme Susanne SIEBENTRITT pour toutes les discussions, suggestions et ses conseils scientifiques.

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie et physique- Approche Multi-Échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC) de l'Université de Lorraine, sous la direction du M Olivier PAGÈS. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de ce Laboratoire, pour sa confiance, sa gentillesse et discussions scientifiques. Je le remercie également pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse et participer au Jury de soutenance.

M Liviu CHIONCEL et M Ludger WIRTZ ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie infiniment, de même que pour leur participation au Jury.

Messieurs Philippe BARANEK et Jean-Marc RAULOT m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse et participer au Jury de soutenance; je les en remercie profondément.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de ce laboratoire, ceux présents aujourd'hui, plus particulièrement à Rami et Sara pour ses sympathies, ses soutiens et ses encouragements. Mais également ceux qui sont partis exercer leurs talents ailleurs, notamment à Abdelhasan et Jihane.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes et surtout les amies. Je les remercie infiniment pour les encouragent et ses gentilles. Que me pardonnent celles que j'oublie ici, mais j'adresse une pensée particulière à Martine, Marie-Sophie et Manuelle qui m'ont fait encourager et donner les sourires pendant des moments découragements et je n'oublierai jamais leur soutien moral.

Mes prochains remerciements iront vers ma famille, et surtout mes parents, pour leur encouragement constant et soutenir à chaque étape de ma vie. Sans eux, je n'aurais pas été ce que je suis aujourd'hui.

Un dernier merci, un des plus importants, à mon mari Youssef pour son soutien sans relâche durant ces années de thèse et en particulier durant la période de rédaction. Merci d'être près de moi et d'avoir été si patient.

Relation entre motifs structuraux et dynamique de réseau dans les cristaux mixtes Cu-Zn-Sn-Se: étude premiers principes

Résumé

Le travail porte sur les propriétés vibrationnelles de semi-conducteurs innovants, notamment les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de type kesterite, qui, dans le domaine du photovoltaïque, soutiennent la comparaison avec les matériaux leaders de type chalcopyrite, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Un intérêt pratique immédiat pressenti est que les spectres de vibration devraient permettre de distinguer entre différentes phases structurales possibles à une composition donnée. Les modes de vibration sont abordés en utilisant une approche théorique premiers principes. Le manuscrit est divisé en cinq chapitres, dont le contenu est le suivant : **(1)** Une brève introduction sur le principe et les enjeux du photovoltaïque, les cellules solaires à base de composés semi-conducteur multinaires; le chapitre se termine par une description du diagramme de phase du système Cu-Zn-Sn-Se. **(2)** L'exposé de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la mise en œuvre de simulations numériques via le logiciel SIESTA. **(3)** Les propriétés vibrationnelles de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ dans ses deux phases kesterite et stannite, étudiées par une méthode premiers principes, en faisant une comparaison détaillée et une analyse minutieuse mode par mode. **(4)** Les propriétés vibrationnelles de la phase secondaire Cu_2SnSe_3 , une concurrente habituelle de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ lors de la croissance des échantillons. **(5)** Le calcul des phonons dans la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ contenant des défauts intrinsèques (lacunes; antisites), avec comme objectif l'évaluation des contributions vibrationnelles à l'entropie, et l'élaboration du diagramme de phases composition – température dans ce système multinaire. La conclusion générale récapitule les résultats, qui sont publiés dans 5 articles.

Mots clés: photovoltaïque, semi-conducteurs, phonons, spectres de vibration, *ab initio*, DFT, défauts de substitution, diagrammes de phase.

Relation between structural patterns and lattice dynamics in Cu-Zn-Sn-Se mixed crystals: a first-principles study

Abstract

The work addresses vibrational properties of novel semiconductors, specifically the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compounds of the kesterite structure, which, in the domain of photovoltaics, become competitive with leading materials of chalcopyrite type, notably $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. The anticipated immediate practical interest of such study is that the vibration spectra are likely to make possible a distinction between different structural phases, possible for a given composition. The vibration modes are accessed by using a first-principle theory approach. The manuscript is divided into five chapters, with the following contents: **(1)** A brief introduction into the work principle and the problematics of photovoltaics, specifically of the solar cells based on multinary semiconductors; the chapter closes by the description of the phase diagram of the Cu-Zn-Sn-Se system. **(2)** An overview of the density functional theory (DFT) and of the technics of numerical simulations using the SIESTA code. **(3)** The vibrational properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in its two phases, kesterite and stannite, as studied by first-principles method, with a detailed comparison being done along with a thorough mode-by-mode analysis. **(4)** Vibrational properties of a secondary phase Cu_2SnSe_3 , which often competes with the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ phase in the process of sample growth. **(5)** Calculation of phonons in the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ structure containing intrinsic defects (vacancies; anti sites), with the objective of estimating vibrational contributions to entropy and the correction of the composition - temperature phase diagram in this multi nary system. The general conclusion summarises the results which are published in 5 articles.

Keywords: photovoltaics, semiconductors, phonons, vibration spectra, *ab initio*, DFT, substitutional defects, phase diagrams.

Liste des publications

- [1] N. B. Mortazavi Amiri and A. Postnikov. Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations. *Physical Review B* **82**, p. 205204 (2010).
- [2] A. Postnikov and N. B. Mortazavi Amiri. *Ab initio* phonons in kesterite and stannite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (5), p. 05FE04 (2011).
- [3] N. B. Mortazavi Amiri and A. Postnikov. Secondary phase Cu_2SnSe_3 vs kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Similarities and differences in lattice vibration modes. *Journal of Applied Physics* **112** (3), p. 033719 (2012).
- [4] A. Postnikov and N. B. Mortazavi Amiri. Calculated vibration spectrum of monoclinic Cu_2SnSe_3 in comparison with kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *physica status solidi (a)* **210** (7), pp. 1332–1335 (2013).
- [5] V. Kosyak, N. B. Mortazavi Amiri, A. V. Postnikov and M. A. Scarpulla. Model of native point defect equilibrium in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and application to one-zone annealing. *Journal of Applied Physics* **114** (12), p. 124501 (2013).

Table des matières

Table des matières	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Liste des sigles et abréviations	xi
Introduction générale	1
1 Photovoltaïque: principe et matériaux	4
1.1 Introduction	4
1.1.1 Brève histoire de la technologie PV	7
1.1.2 Principe de PV	10
1.1.3 L'efficacité de la cellule solaire	12
1.1.4 Le PV en couches minces	13
1.1.5 Les semiconducteurs organiques et les cellules Grätzel	15
1.2 Le PV à la base des semiconducteurs: matériaux	16
1.3 Les composés Cu-Zn-Sn-Se: chalcopyrite/ kesterite	24
1.3.1 Diagramme de phase du système quaternaire	26
1.3.2 Défauts sur le système Cu-Zn-In-Sn-Se	28
1.4 Conclusion	29
2 La théorie premiers principes dans les études photovoltaïques	30
2.1 Place <i>premiers principes</i> parmi des autres théories	30
2.2 Divers niveaux de précision <i>ab initio</i>	32
2.3 Energie comme la fonctionnelle de la densité (Hohenberg – Kohn)	34
2.3.1 Approche de Kohn et Sham	35
2.3.2 Approximations pour l'échange et corrélation (LDA et GGA)	39
2.4 Les aspects techniques	41
2.4.1 Le code SIESTA	42
2.4.2 Les pseudopotentiels	46

2.4.3	k -sommmation dans l'espace réciproque	47
2.4.4	L'échantillonnage de l'espace réel : MeshCutoff	48
2.4.5	Précision numérique et tests de convergence	49
2.5	Optimisation de la structure et phonons	53
2.5.1	Phonons	55
2.5.2	Équation du mouvement	56
2.6	Phonons dans super-maillles	57
2.7	Au-delà de la DFT "conventionnelle"	60
2.8	Conclusion	64
3	Structure électronique et modes de vibration de CZTSe	65
3.1	Introduction	65
3.2	Recensement des structures	67
3.2.1	Structures cristallines	67
3.2.2	Méthode et détails de calcul	68
3.3	Structure de bande et liaison chimique; historique des calculs . . .	70
3.4	Dynamique de réseau (phonons)	80
3.5	Conclusion	98
4	Phase secondaire Cu_2SnSe_3 vis-à-vis de la kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	100
4.1	Introduction	100
4.2	Relation structurale entre CTSe et CZTSe	103
4.3	Optimisation de la structure	115
4.4	Modes de vibration	117
4.4.1	Modes basses fréquences ($50 - 90 \text{ cm}^{-1}$)	126
4.4.2	Modes intermédiaires ($140 - 190 \text{ cm}^{-1}$)	129
4.4.3	Modes hautes fréquences ($200 - 240 \text{ cm}^{-1}$)	134
4.5	Conclusion	138
5	Effet des vibrations sur la stabilité des défauts dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	140
5.1	Introduction	140
5.2	Le modèle quasichimique	141
5.3	Contributions vibrationnelles à l'entropie et l'énergie libre	142
5.4	Spectres de vibration dans le CZTS avec défauts ponctuels	146
5.5	Concentration des défauts à l'équilibre	150
5.6	Conclusion	152
	Conclusion générale	153
	Références bibliographiques	156

Liste des figures

1.1	Spectre de rayonnement solaire sur la surface de terre et au-delà de l'atmosphère.	5
1.2	Dispositifs de Becquerel et de Adams et Day.	7
1.3	Sélénium en couche mince; la structure des dispositifs PV développés au cours des années 1930.	8
1.4	Cellule solaire au silicium rapporté en 1941 en s'appuyant sur les jonctions “ <i>grown-in</i> ” formés par la ségrégation d'impuretés dans le silicium fondu recristallisé.	8
1.5	Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur à gap direct et à gap indirect.	10
1.6	Une diode à jonction <i>pn</i> en équilibre thermique; le diagramme de bande d'une cellule solaire sous illumination.	12
1.7	Configurations “superstrat” et “substrat” pour des cellules solaires CdTe et CIGS.	14
1.8	Fonctionnement d'une cellule Grätzel.	15
1.9	Structure cristalline et structure de bande du silicium.	17
1.10	Différents composés possibles de semiconducteurs, obtenus par substitution progressive des éléments en respectant la règle d'octet.	18
1.11	La structure cristalline et la structure de bande de ZnSe.	19
1.12	Structure cristalline cubique et la structure de bande de GaAs.	20
1.13	Structure cristalline et la structure de bande de CuInSe ₂ de type chalcopyrite.	21
1.14	Structures cristallines de CZTSe du type kesterite et stannite.	22
1.15	Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se d'après Maeda <i>et al.</i> [2011b].	26
1.16	Diagrammes de phase de Cu-(Zn+Sn(Zn:Sn = 1:1))-Se et (Cu+Sn(Cu:Sn = 2:1))-Zn-Se	27
2.1	Schéma des calculs Kohn–Sham auto-cohérents	37
2.2	Énergies totales calculées pour les deux volumes de maille primitive, pour différentes valeurs de paramètre <code>kgrid_cutoff</code>	51

2.3	Energie totale et la somme des forces sur tous les atomes en fonction du déplacement uniforme de tous les atomes dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.	52
2.4	Relation entre une maille primitive, une super-maille élargie et les modes de vibration représentatifs à $\mathbf{q} = 0$ de la super-maille. . . .	58
3.1	Structures cristallines de zinc-blende, CuInSe_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. .	68
3.2	Structure de bande de CZTSe de type kesterite calculée par le code SIESTA en utilisant la LDA.	72
3.3	Densités des états partielles (normalisé par atome) dans CZTSe du type KS.	75
3.4	Profil de densité de charge de CZTSe (KS) dans deux intervalles d'énergie	76
3.5	Densité spatiale des états de la BV de CZTSe (KS) dans deux intervalles d'énergie	77
3.6	DOS de CZTSe (KS) d'après des calculs précédents	78
3.7	Isosurfaces de certaines fonctions propres dans CZTSe-KS	79
3.8	Densités de charge dans CZTSe-KS, d'après Nakamura <i>et al.</i> [2011]	80
3.9	Densité des modes de vibration à $\mathbf{q} = 0$ pour CZTSe (KS et ST), en comparaison avec CuInSe_2 (chalcopyrite)	82
3.10	Densité totale des modes de vibration pour CZTSe (KS et ST), en comparaison avec CuInSe_2 (chalcopyrite)	83
3.11	Motifs de vibration des six premiers modes de CZTSe de type KS	86
3.12	Motifs de vibration des modes intermédiaires de la structure CZTSe de type KS	87
3.13	Motifs de vibration des modes "supérieurs" de la structure CZTSe de type KS.	89
3.14	Spectre de Raman de poudre monograin CZTSe extrait de Altosaar <i>et al.</i> [2008].	90
3.15	Spectre de Raman de CZTSe-KS de Grossberg <i>et al.</i> [2009], en comparaison avec la densité des modes projetés à $\mathbf{q} = 0$ d'après le calcul SIESTA.	91
3.16	Motifs de vibration des six premiers modes de CZTSe (ST)	93
3.17	Motifs de vibration des modes "intermédiaires" de CZTSe (ST) .	95
3.18	Modes de vibration "supérieurs" ($200 - 255 \text{ cm}^{-1}$) de CZTSe (ST)	96
4.1	Images SEM de CZTSe d'après Grossberg <i>et al.</i> [2009] et de CTSe d'après Babu <i>et al.</i> [2006]	101
4.2	Spectres Raman de CZTSe-KS et CTSe d'après Grossberg <i>et al.</i> [2009] et de Cu-Zn-Sn-Se d'après Septina <i>et al.</i> [2013]	102
4.3	Relation entre la structure monoclinique CTSe et la superstructure de sphalérite.	104

4.4	Structure cristalline du CTSe monoclinique (symétrie Cc) sous trois projections différentes.	105
4.5	Maille primitive monoclinique de CTSe, découpée en couches (001) de la structure KS	109
4.6	Placement des atomes dans les plans consécutifs (010) de la structure monoclinique de CTSe.	113
4.7	Placement des cations dans les deux structures CZTSe et CTSe, représentées au moyen de leur maille commun	114
4.8	Distances interatomiques premiers voisins d'après nos calculs SIESTA et d'après les mesures expérimentales de Delgado <i>et al.</i> [2003] . . .	117
4.9	Densité totale des modes de vibration par espèce atomique pour les structures CZTSe-KS et CTSe.	118
4.10	Densités de modes au centre de zone pour la structure CZTSe de type KS et pour la structure CTSe.	119
4.11	Spectres de vibration résolu par espèce de CZTSe, décomposée par projections sur les RepIr A , B et E	124
4.12	Contribution des différentes espèces chimiques aux modes de vibration de CTSe, pour les projections correspondant aux RepIr A' et A''	125
4.13	Schémas des modes de vibration #12 (59.8 cm^{-1}), #13 (60.1 cm^{-1}) et #17 (67.7 cm^{-1}) dans la structure CTSe.	127
4.14	Schéma du mode #20 à 79 cm^{-1} dans les deux couches hexagonales et adjacents (001)	128
4.15	Représentation des modes de vibration #30 et #39 dans la structure monoclinique CTSe.	130
4.16	Schémas des modes de vibration #32 et #33 dans la structure monoclinique CTSe.	131
4.17	Mode de vibration #37 à 170 cm^{-1} dans deux couches hexagonales adjacents (001) et dans la vue de côté.	132
4.18	Spectre Raman de CTSe monoclinique à température ambiante d'après Marcano <i>et al.</i> [2011]	133
4.19	Schemas des modes de vibration #49 (204 cm^{-1}), #54 (212 cm^{-1}) et #60 (219 cm^{-1}) de CTSe.	135
4.20	Structure cristalline du CTSe et le schéma du mode de vibration #66 à 230 cm^{-1}	137
5.1	Fonction à intégrer dans l'équation (5.10, 5.11)	145
5.2	Densités des modes de vibration dans quatre super-mailles contenant des défauts représentatifs	147
5.3	Densité totale des modes de vibration dans CZTS (KS) et variations de la densité des modes totale dues aux défauts ponctuels. .	148

5.4	Variations de l'énergie libre vibrationnelle et de l'entropie vibrationnelle pour CZTS dopé, en fonction de température	149
5.5	Terme exponentiel dans les expressions pour la concentration de défauts à l'équilibre.	150
5.6	Concentrations des défauts ponctuels neutres dans CZTS calculées pour un potentiel chimique de soufre fixé à $\mu_S = -0,996$ eV. . . .	151

Liste des tableaux

3.1	Positions de Wyckoff des groupes d'espace de chalcopyrite (CuInSe_2) et les phases KS et ST de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	69
3.2	Paramètres cristallins de la structure CZTSe (KS et ST)	71
3.3	Longueurs de liaisons cation-anion dans CZTSe (KS et ST)	72
3.4	Énergie totale relative à KS d'après Chen <i>et al.</i> [2009a]	73
3.5	Valeurs de référence [Botti <i>et al.</i>, 2011] concernant le calcul de bandes interdites de CZTS et CZTSe	74
3.6	Caractérisation des modes de vibration calculés pour CZTSe-KS	84
3.7	Similaire au tableau 3.6, pour la structure CZTSe-ST.	85
4.1	Positions de cations dans la structure CZTSe-KS.	107
4.2	Coordonnées des cations dans la structure CZTSe-KS, correspondant à la cellule monoclinique doublée.	108
4.3	Tableau extraite de Delgado <i>et al.</i> [2003] : structure de CTSe.	109
4.4	Coordonnées atomiques de CTSe au sein de la structure zincblende, étendues à la cellule monoclinique.	111
4.5	Coordonnées atomiques nominales (sans distorsion) de la structure monoclinique CTSe, en unités $\mathbf{A}/8$, $\mathbf{B}'/12$, $\mathbf{C}/8$	112
4.6	Paramètres relaxés de la structure monoclinique CTSe.	115
4.7	Coordonnées internes de CTSe calculées.	116
4.8	Longueurs de liaison dans CTSe; calculs et expérience.	116
4.9	Positions des atomes au sein de la structure CZTSe.	120
4.10	Participation des atomes dans le groupe d'espace $I\bar{4}$ pour les modes de vibration A , B et E	121
4.11	Coordonnées symétrisées pour différents modes de vibration construits par déplacements $\pm(X, Y, Z)$ d'anions dans CZTSe	122
4.12	Similaire au tableau 4.11, pour les cations.	122
4.13	Coordonnées symétrisées d'atomes dans CTSe selon IrReps A' , A'' du groupe d'espace Cc	123
5.1	Paramètres de formation des défauts.	149

Liste des sigles et abbréviations

BC	:	Bande de conduction
BV	:	Bande de valence
CIGS	:	Cu(In,Ga)Se_2
CIS	:	CuInSe_2
CTSe	:	Cu_2SnSe_3
CZTS	:	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSe	:	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
CZTSSe	:	$\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$
DFT	:	Théorie de la fonctionnelle de la densité = <i>density-functional theory</i>
DOS	:	Densité des états = <i>density of states</i>
DSSC	:	Cellule à pigment photosensible = <i>dye-sensitized solar cell</i>
DZ	:	Double-Zeta (fonctions de base en SIESTA)
DZP	:	Double-Zeta avec orbitales de polarisation
eV	:	électron-volt
GGA	:	Approximation du gradient généralisé = <i>generalized gradient approximation</i>
HF	:	Hartree–Fock
HSE	:	Heyd–Scuseria–Ernzerhof
IR	:	Infrarouge
KSh	:	Kohn–Sham
KS	:	Kesterite
LDA	:	Approximation de la densité locale = <i>local density approximation</i>
PV	:	Photovoltaïque
PP	:	Pseudopotentiel
PAOs	:	les orbitales pseudo-atomiques (= <i>pseudoatomic orbitals</i>)
SIESTA	:	“Spanish Initiative for Electronic Structure Calculations with Thousands of Atoms” (méthode)
SEM	:	Micrographie électronique à balayage = <i>scanning electron microscopy</i>
SZ	:	Single-Zeta (fonctions de base)
TO	:	Transversal Optique
UV	:	Ultra-Violet
XC	:	Échange-Corrélation (= <i>eXchange-Correlation</i>)
ZB	:	Zone de Brillouin

Introduction générale

La politique actuelle à l'échelle mondiale en matière énergétique est de s'orienter vers les énergies vertes/renouvelables, non polluantes, parmi lesquelles figure le photovoltaïque. Le domaine du photovoltaïque attire l'attention des scientifiques depuis de nombreuses années sur le plan fondamental, et les progrès technologiques réalisés ces dernières années permettent d'envisager à court/moyen terme une valorisation industrielle avantageuse du point de vue économique. Pour leur plus grande part, les avancées technologiques espérées proviennent des progrès réalisés en science des matériaux, en synthèse de nouveaux matériaux et dans la fabrication des cellules solaires.

Parmi les matériaux photovoltaïques les plus prometteurs figurent les semi-conducteurs, certains d'entre eux étant déjà largement utilisés dans le domaine de l'optoélectronique. Le matériau leader sur lequel toute la technologie semi-conducteur est actuellement basée est le silicium. Cependant certains nouveaux matériaux complexes (multi-atomes) font concurrence au silicium, du fait de leur coût peu élevé et de leur rendement photovoltaïque acceptable. Mon travail porte sur la recherche de tels semi-conducteurs innovants, notamment les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et leurs alliages $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, qui, pour divers aspects, soutiennent la comparaison avec les composés leaders de la même famille que sont CuInSe_2 et Cu_2SnSe_3 .

Cependant, l'attention dans ce travail ne se porte pas sur les propriétés semi-conductrices en tant que telles, mais plutôt sur leurs propriétés vibrationnelles. Un intérêt pratique immédiat pressenti est que les spectres de vibration devraient permettre de distinguer entre différentes phases structurales possibles d'un composé donné, la méthode classiquement utilisée à cette fin, i.e. la diffraction de rayons X, s'avérant en pratique inefficace pour la famille de matériaux considérée. Par ailleurs, l'étude des phonons dans ces semi-conducteurs de nouvelle génération est d'un grand intérêt sur le plan fondamental. Les propriétés vibrationnelles sont abordées en utilisant une approche théorique *ab initio*, ou premiers principes, faisant suite à une longue tradition d'étude des phonons par voie *ab initio* dans les semi-conducteurs. Comme il est bien connu, les spectres de vibration sont très sensibles aux distorsions locales des liaisons, aux contraintes

locales, et aux imperfections cristallines sur plusieurs échelles de taille. Pour pouvoir tirer parti de cette sensibilité sur le plan expérimental, il faut, d'une part, bénéficier d'une résolution spectrale suffisante, et d'autre part être en mesure d'identifier le/les motif(s) de vibration atomiques associé(s), à l'échelle microscopique, à un pic Raman donné. Les calculs premiers principes effectués dans le cadre de la DFT (*Density Functional Theory*) constituent un outil privilégié pour réaliser l'identification des modes Raman qu'ils soient relatifs à des composés purs, à des systèmes dopés, et même à des alliages.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres:

Dans le premier chapitre, nous étudions certains matériaux importants dans le domaine du photovoltaïque. L'histoire, le principe de fonctionnement et les enjeux du photovoltaïque sont résumés. Puis, nous passons à une brève introduction des différentes générations de cellules solaires; les cellules solaires à base de composés binaires, ternaires (CuInSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2) et quaternaires ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) sont présentées. Les propriétés des composés quaternaires qui font l'objet de la thèse sont décrites. Le chapitre se termine par une brève description du diagramme de phase et des défauts dans le système Cu-Zn-Sn-Se.

Le deuxième chapitre décrit brièvement la théorie premiers principes permettant de calculer les propriétés structurales et électroniques de manière efficace dans les semiconducteurs. En particulier, la mise en œuvre de simulations numériques via le code SIESTA est expliquée, en discutant notamment son utilisation pour l'étude des vibrations du réseau cristallin. Finalement, ce chapitre expose les détails techniques de la réalisation des calculs, pour ce qui concerne, notamment, l'obtention et l'analyse des spectres de vibrations.

A partir du troisième chapitre, les résultats obtenus pour les différents systèmes sont présentés et analysés en détail. Dans un premier temps, les propriétés vibrationnelles de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ dans ses deux phases kesterite et stannite sont étudiées par une méthode premiers principes, en faisant une comparaison détaillée et une analyse minutieuse mode par mode. Certains modes de vibration sont identifiés en tant que marqueurs potentiels de l'une ou l'autre phase.

Le quatrième chapitre porte sur les propriétés vibrationnelles de la "phase secondaire" Cu_2SnSe_3 , souvent concurrencée par la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ lors de la croissance des échantillons. L'analyse des relations structurelles entre les deux composés est soutenue par une analyse des spectres de vibration calculés, et par une identification des modes caractéristiques de chaque composé. Malgré une certaine similitude entre les comportements vibrationnels d'ensemble des deux composés, des différences remarquable existent, qui peuvent être attribuées à l'arrangement différents des cations.

Le cinquième chapitre décrit le calcul des phonons dans la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ contenant des défauts intrinsèques (lacunes; antisites), avec comme objectif l'évaluation des contributions vibrationnelles à l'entropie, et l'élaboration du diagramme

de phases composition – température dans ce système multinaire (coopération avec M. Scarpulla à l’Université d’Utah). Ces calculs ont été réalisés en utilisant des super-maillages de 64 atomes pour modéliser le dopage et l’arrangement atomique dans les alliages. La prise en compte de vibrations et, par conséquence, des contributions vibrationnelles à l’énergie libre et l’entropie, modifient les énergies de formation des divers défauts par rapport au cas statique. Des prédictions sont réalisées concernant l’évolution des concentrations des défauts à l’équilibre en fonction de la température et des potentiels chimiques des constituants.

En résumé, notre approche nous permet d’étudier les défauts ponctuels et les concentrations de porteurs dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour diverses conditions de croissance, ce qui permet de mieux comprendre la relation entre conditions de croissance et densités de défauts. La démarche de calcul est généralisable à chaque semiconducteur, en principe, en restant ouverte aux améliorations techniques résultant qui vont suivre les évolutions à venir dans le domaine de la structure électronique et du calcul des phonons.

Chapitre 1

Photovoltaïque: principe et matériaux

1.1 Introduction

L’approvisionnement de l’énergie est un problème technologique important auquel le monde est plus confronté au XXI^{ème} siècle que jamais. La majorité de la consommation mondiale de l’énergie est générée à partir de la combustion de ressources non renouvelables: pétrole, gaz naturel, charbon. Cependant, l’utilisation de ces sources n’est pas justifiable non seulement à cause des aspects économiques (production de masse, stockage et transport) mais aussi à cause des questions environnementales.

Il semble d’être généralement reconnu que la combustion comme une source d’énergie est à l’origine de changements climatiques qui auront de graves conséquences à long terme pour la planète [[Hamakawa, 2003](#)]. Une autre raison est que les ressources naturelles de sous-sol sont limitées, alors que leur usage pour la synthèse chimique semble d’être plus raisonnable que leur combustion. Par conséquent, le développement de ressources énergétiques renouvelables et propres comme une alternative aux combustibles fossiles est devenu l’une des tâches les plus importantes confiées à la science et technologie du XXI^{ème} siècle.

Parmi les sources d’énergies renouvelables, on compte par exemple le vent, les flux marins et océaniques, la géothermie, l’énergie solaire photovoltaïque (PV). Cette dernière, par rapport à d’autres, a le moindre nombre de contraintes géographiques ou logistiques de son utilisation, même si la puissance moyenne du rayonnement solaire au niveau du sol varie beaucoup d’un endroit à l’autre. A priori, les technologies PV sont potentiellement capable de couvrir toutes les besoins énergétiques de notre planète; à cause de son coût qui est un facteur limitant. En fait, l’efficacité des installations PV dépend de la situation géographique, de

l'inclinaison et des obstacles au rayonnement solaire. Ainsi, les meilleurs résultats dans le monde sont obtenus près de l'équateur (2200 kilowatts par mètre carré et par an). Pour comparaison, ils ne sont que de 900 à 1200 kilowatts heure par mètre carré en France. Ces chiffres permettent de couvrir la consommation d'un foyer moyen avec une surface de 30 mètres carrés de panneaux solaires [www16].

Les *cellules* PV transfèrent l'énergie des photons

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.1)$$

(h : constante de Planck, c : vitesse de lumière, λ : longueur d'onde) dans l'énergie électrique, par *séparation des charges* dans un circuit dont la cellule fait partie. Le spectre solaire disponible à rattraper est montré dans Figure 1.1, reproduite de [www11], avec les valeurs de puissance par unité de surface sur la terre et hors atmosphère, pour l'angle moyen d'incidence $\theta = 48, 19^\circ$ [www06].

La Figure 1.1 montre l'irradiation spectrale, obtenu par une mesure de la quantité d'énergie moyenne par unité de surface aux États-Unis en fonction de la longueur d'onde. Masse d'air zéro, AM0, est le spectre complet d'énergie à l'extérieur de l'atmosphère terrestre. AM1.5 est le spectre de l'énergie sur la surface de la terre. Comme on voit dans cette Figure 1.1, le spectre solaire couvre de l'ultra-violet (UV) à gammes de longueurs d'onde infrarouges (IR).

Le mécanisme de séparation de charges, lancé par une absorption d'un photon, comprend une excitation d'un électron à partir d'un état occupé, laissant un *trou*

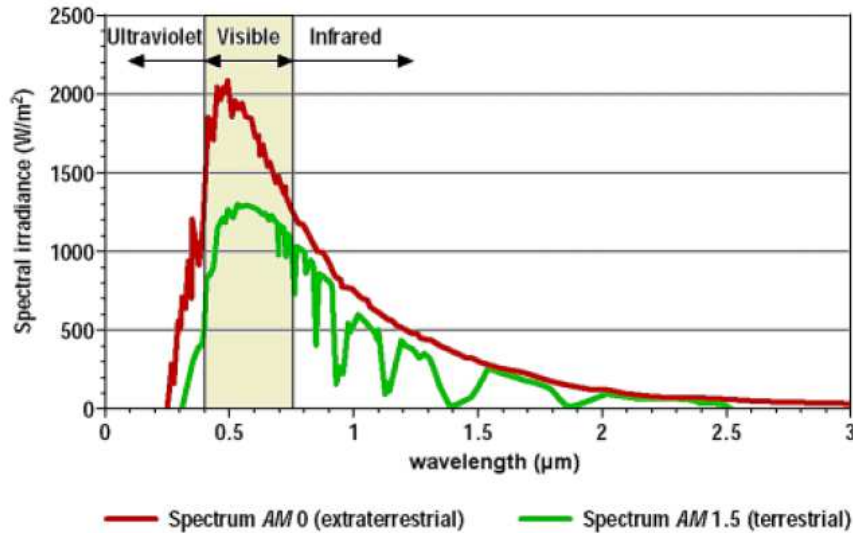


Figure 1.1: Le spectre de rayonnement solaire sur la surface de terre et au-delà de l'atmosphère [www11].

dans ce dernier, vers un état vacant. Afin de prévenir la recombinaison immédiate de l'électron et le trou, il faut qu'ils "habitent" deux états différents, comme la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semiconducteur, et restent confinés chacun dans une bande correspondante, avant d'être séparés et dirigés en contre-sens hors de la cellule. Par conséquent, le choix des états électroniques, un occupé et l'autre vacant, séparés par une bande interdite d'une taille "optimale" pour qu'une absorption d'un photon solaire puisse générer une paire "électron – trou", est un élément essentiel pour identifier les matériaux prometteur pour l'usage en PV. On remarque sur la Figure 1.1, que le maximum d'intensité se situe à $0.5\ \mu\text{m}$, tandis que l'intervalle "utile" de longueurs d'onde s'étend de 0.4 à $0.75\ \mu\text{m}$. Ceci correspond à l'énergie du photon $2.48\ \text{eV}$ (maximum d'intensité) et 3.1 à $1.65\ \text{eV}$ (intervalle). En effet, l'énergie des photons doit être supérieure à la largeur de bande interdite de semiconducteur.

Les systèmes PV sont des systèmes robustes notamment pour l'exploitation d'une grande quantité d'énergie renouvelable. Ce fait a été reconnu depuis longtemps, mais historiquement, les coûts élevés et la capacité de production trop faible de PV ont limité beaucoup ce secteur de la production d'énergie. Aujourd'hui le fait que les sources actuelles soient limitées, polluantes et insécurisées nous forcent à fabriquer des cellules PV en pensant à diminuer les coûts.

Le choix de matériaux pour l'usage dans des cellules PV est conditionné par la valeur de bande interdite, par les considérations de prix, durabilité, non-toxicité, facilité de technologie. Parmi les matériaux les plus utiles, le silicium (Si), le tellure de cadmium (CdTe) et le cuivre-indium (gallium) diséléniure (disulfure), CIGS tiennent une large place à part. Le silicium est surtout utilisé dans sa forme cristalline; CdTe et CIGS permettent leur usage PV aussi dans une forme de couches minces qui promettent d'être moins cher que le silicium et nécessitent moins d'effort pour sa fabrication. Il y a des raisons pour chercher d'autres substances prometteurs pour PV, parmi les semiconducteurs multinaires; c'est depuis peu les nouveaux matériaux semiconducteurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ont entré le champ de recherches appliquées. Ces matériaux seront expliqués en plus de détail dans la section 1.2.

On peut ajouter encore au d'autres semiconducteurs "habituels", une autre famille de matériaux PV est présentée par les oxydes, diélectriques avec la bande interdite plus large que l'énergie des phonons à rattraper, qui sont "sensibilisés" par l'ajout de colorant. Un dopage avec les molécules organiques d'un colorant, qui forment dans la bande interdite les niveaux susceptibles d'accueillir les électrons, rend possible les transitions électroniques induites par absorption des phonons optiques et réaliser la séparation des charges. Les cellules PV construites selon un tel schéma sont connus comme *cellules de Grätzel*; ils sont brièvement discutés dans la section 1.1.5.

Le reste de ce chapitre d'introduction un offre sur un petit panorama d'histoire

de recherches en PV, des matériaux principalement utilisés et les technologies qui jouent actuellement un rôle important. Cet exposé va nous conduire vers les matériaux qui sont objet des études dans la partie principale de thèse.

1.1.1 Brève histoire de la technologie PV

L'effet PV a été découvert en 1839 par un jeune physicien français Alexandre Edmond Becquerel (père futur d'Henry Becquerel), qui a utilisé la “cellule” contenant une solution de chlorure d'argent dans l'acide, avec deux électrodes de platine immergées dedans— voir le schéma à gauche dans la Figure 1.2. Plus de détails peuvent être trouvés dans [Green, 1990]. En 1876, Adams and Day [1876] ont découvert l'effet PV en selenium, alors une première manifestation de ce phénomène dans l'état solide. Leur dispositif est montré à droite de la Figure 1.2.

En 1883, le premier dispositif fonctionnel de PV a été produit par Fritts [1883]. Ce dernier a fait fondre le sélénium en une feuille mince sur un métal et pressé une feuille d'or comme contact supérieur de la superficie de $\sim 30 \text{ cm}^2$. Il a préparé ainsi la première “couche mince” de dispositifs PV, comme c'est illustré dans le côté gauche de la Figure 1.3. Jusqu'aux années 1940, des dispositifs PV les plus efficaces ont été construits utilisant le même design, avec soit Cu_2O soit Tl_2S ou encore Se comme matériau de la couche d'absorption placée entre les électrodes métalliques.

En 1932, Audobert et Stora ont découvert l'effet PV dans sélénure de cadmium, le matériel qui trouve encore usage pratique jusqu'à présent [Cotfas and Mihaela, 2012]. Les premières cellules solaires à jonction p - n basés sur les semi-conducteurs ont été décrits en 1941 par Russel Ohl de laboratoires Bell [Ohl, 1946]. Ces jonctions sont formées naturellement dans les masses fondues solidifiées.

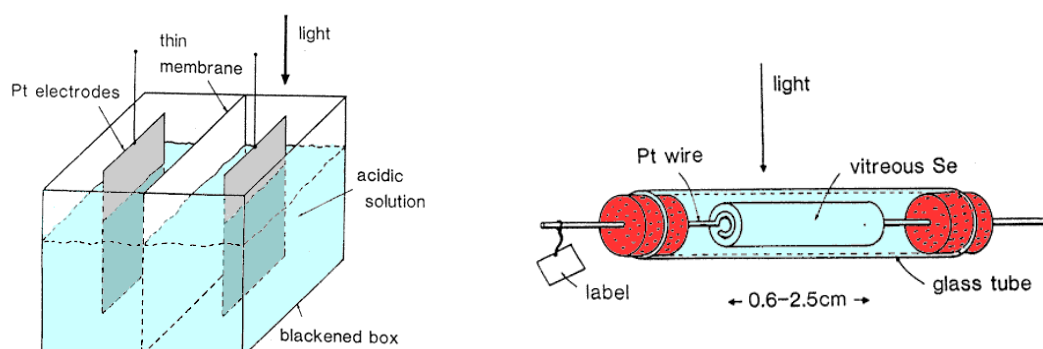


Figure 1.2: A gauche: le dispositif décrit par Becquerel [1839]; A droite: le schéma d'Adams and Day [1876] pour l'étude des effets photoélectriques en sélénium .

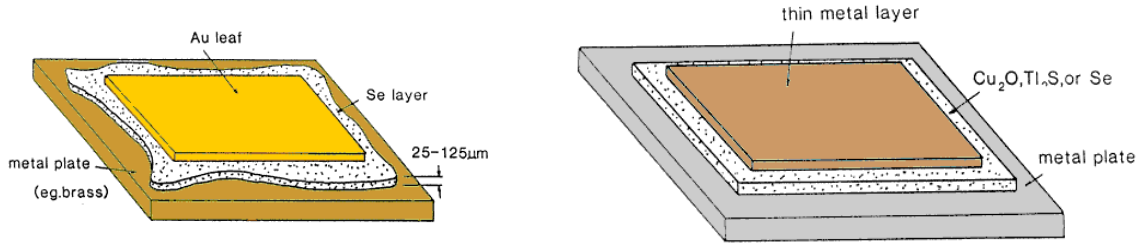


Figure 1.3: A gauche: Sélénium en couche mince démontré par Fritts [1883]; A droite: la structure des dispositifs PV les plus performants développés au cours des années 1930 [Green, 1990].

lentement de silicium (la Figure 1.4). Exploration de leurs propriétés est conduit à la compréhension du rôle des dopants p et n dans le contrôle des propriétés de semiconducteurs et par conséquent à la révolution microélectronique [Green, 1990; Riordan and Hodgeson, 1997].

L'époque des dispositifs PV modernes a été ouverte en 1954 aux États-Unis par Daryl Chapin, Calvin Fuller Souther et Gerald Pearson, les chercheurs des laboratoires Bell, qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des "impuretés". C'est une technique appelée le "dopage" qui est utilisée pour tous les semiconducteurs. Les chercheurs ont découvert une efficacité de 6% pour la première cellule solaire à base de silicium en jonction pn [Chapin *et al.*, 1954].

Dans les années 1970, deux crises pétrolières ont souligné l'importance de la technologie PV; la compréhension de la science du PV est principalement ancrée dans cette période. La recherche s'est focalisée sur le développement de la physique des dispositifs et la technologie des procédés [Wolf, 1976]. Des méthodes pour réduire les coûts de production technologique "couches minces" utilisant le silicium amorphe ou de silicium microcristallin étaient aussi activement ex-

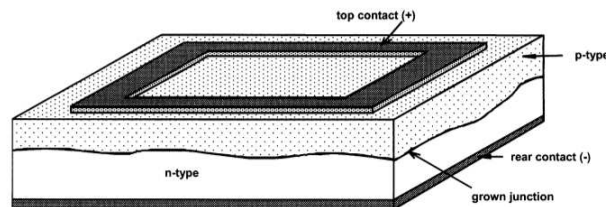


Figure 1.4: Cellule solaire au silicium rapporté en 1941 en s'appuyant sur les jonctions "grown-in" formés par la ségrégation d'impuretés dans le silicium fondu recristallisé [Green, 2002].

aminées. En outre, la recherche dans les structures cellulaires en tandem et le réglage de bande interdite de matériaux semiconducteurs a été réalisée pendant cette période pour améliorer l'efficacité de conversion de puissance [Green, 1990].

En 1974, les laboratoires Bell a rapporté la première cellule PV de CuInSe_2 , un composé semiconducteur avec des propriétés prometteuses pour la PV, en utilisant une jonction créée par évaporation de CdS du type n sur la structure cristalline de CuInSe_2 de type p . Les détecteurs PV à hétérojonction $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ du type pn ont eu une efficacité solaire d'environ 5% [Wagner *et al.*, 1974]. En 1975, les chercheurs de laboratoire Bell ont aussi rapporté la préparation de quelques cellules solaires à hétérojonction $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ ayant une efficacité de conversion d'énergie solaire de 12% [Shay *et al.*, 1975]. En 1982, Boeing a signalé l'élaboration d'un processus de co-évaporation CIGS impliquant deux étapes distinctes.

En 1985, l'efficacité de plus de 20% a été produite pour les cellules solaires essais de silicium à jonction pn sous un soleil normal. Il faut noter que le silicium cristallin reste le matériau le plus commercialisé dans l'industrie PV (abondant, facile à processor, non toxique). Cependant, dans le coût du module, le prix du matériau intervient pour environ 50% et de nombreuses études visent donc à réduire les coûts relatifs à la préparation des substrats. Afin de se concentrer sur les coûts de fabrication qui augmentent, les nouvelles technologies (cellules solaires à couches minces) ont commencé à sortir des gouvernements, des universités et des laboratoires industriels; des productions à fins des commercialisation se sont développées.

Les cellules solaires à couches minces comme le silicium amorphe (a-Si) et le CuInSe_2 ont atteint une efficacité de plus de 10% pour des dispositifs à petite zone (environ 1 cm^2). Cependant, des difficultés se sont posées lors de l'extension de la zone du "couches minces". Finalement, le plus grand fabricant mondial, Arco solaire, avait le silicium cristallin (c-Si) et la couche mince a-Si dans la production et la couche mince CuInSe_2 dans la précommercialisation en 1990. En 1998, Zhao *et al.* [1998] ont obtenu l'efficacité de 24.4% pour le silicium monocristallin (c-Si).

Vers les années 1990 et 2000, l'intérêt pour l'énergie PV n'a cessé d'augmenter. Dans la première décennie des années 2000, la technologie PV a commencé à se reprendre dans le monde en encourageant l'expansion des ressources énergétiques à partir d'huile à l'énergie écologique [Archer and Hill, 2001]. En 1994, Kessler a amélioré le processus de Boeing en ajoutant un cuivre pauvre sur la deuxième étape de dépôt Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), ce qu'a été appelée le processus en trois étapes [Kessler *et al.*, 1994]. Le processus en trois étapes a été utilisé pour fabriquer le courant solaire avec un record d'une efficacité de conversion de puissance, de 19.9%, en 2008 au laboratoire national sur les énergies renouvelables (NREL) [Repins *et al.*, 2008].

1.1.2 Principe de PV

Comme dans l'effet photoélectrique expliqué en 1905 par A. Einstein, lors d'un processus PV l'énergie d'un photon incident est transférée à un électron. La différence est que, lors de l'effet photoélectrique, l'énergie communiquée à un électron suffit pour que ce dernier dépasse le travail de sortie et quitte l'échantillon (typiquement un métal), tandis qu'en PV l'électron est excité à partir de la BV vers la BC à l'intérieur du matériau semiconducteur, laissant un trou dans la BV.

Ceci n'est que la première étape du processus; afin de prévenir une recombinaison immédiate de l'électron et de trou résultants, il faut prévoir un mécanisme de leur *séparation*, c'est que produit le courant électrique. Une séparation peut être réalisée grâce à un dopage, qui crée un certain profil spatial de BC et BV, dirigeant des électrons et des trous dans les sens opposés à travers l'échantillon. L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou bande interdite (gap), représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs.

La Figure 1.5 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la BC et le maximum de la BV coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives – v. la Figure 1.5(a). Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, le matériau le plus utilisé en optoélectronique.

Un gap indirect entraîne des phénomènes complexes : en cas d'absorption d'un photon, l'électron va d'abord monter verticalement dans la BC, puis descendre en énergie en émettant des phonons qui vont chauffer le matériau. Les semiconduc-

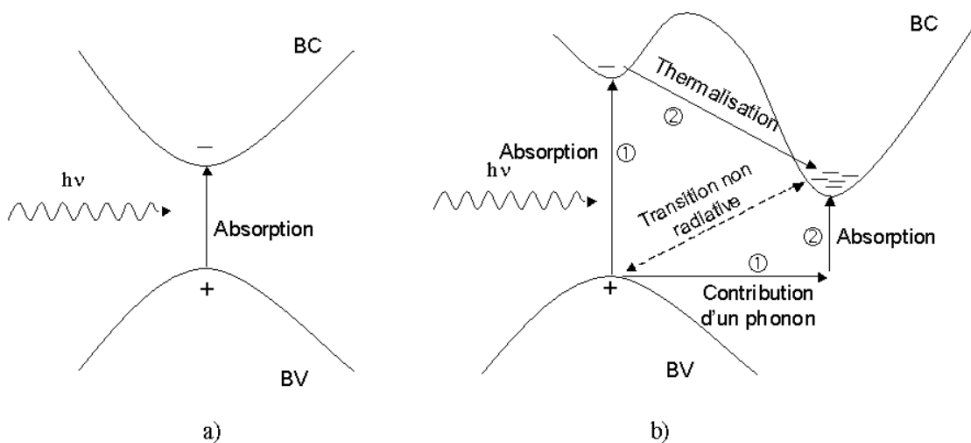


Figure 1.5: Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur (d'après Honsberg and Bowden [1999]) à gap direct (a), à gap indirect (b).

teurs à gap indirect ne peuvent donc pas interagir avec la lumière sans chauffer, ce qui va fortement perturber les propriétés électroniques et entraîner des interactions électron/phonons. Pour que la transition s'effectue à travers le gap indirect, il faut qu'un phonon soit simultanément absorbé (ou émis) par l'électron, afin de "corriger" l'impulsion de ce dernier lors de son passage entre le maximum de BC et le minimum de $BV - v$. la Figure 1.5(b).

Un autre élément essentiel du processus PV, la séparation de charges positives et négatives, devient possible grâce à l'existence du champ électrique, créé sur une jonction pn entre les deux domaines semiconducteur dopés différemment. Un dopage chimique en *donateurs*, alors les atomes ayant un électron de plus que l'atome remplacé, résulte en présence des électrons comme porteurs de charge (la région n). Une situation symétrique se produit en cas de dopage en *accepteurs*, les atomes ayant un déficit d'un électron pour saturer toutes les liaisons covalents avec les voisins sur le réseau et alors une dominance de trous comme porteurs de charge (la région p). Les concentration typiques des électrons ou des trous dans un semiconducteur dopé est de 10^{14} à 10^{19} atomes par cm^3 . Un contact immédiat de deux zones de dopage, n et p , créées dans le même échantillon, est une jonction pn . Dans cette région, les porteurs *majoritaires* de chaque zone (électrons dans n , trous dans p) diffusent vers la zone voisine. Chaque zone étant initialement neutre, ce processus résulte en création du champ électrique. La diffusion de porteurs s'arrête (ou, plutôt se stabilise dans l'équilibre dynamique) lorsque la force électrique (créée par l'accumulation de charges "opposées" à deux côtés de contact pn) compense, à la moyenne, de la tendance vers la diffusion opposée des électrons et trous (créée par la différence de concentrations, pour chaque type de ces porteurs, aux deux côtés du contact pn). Ceci résulte en la création de la *région de charge d'espace*, d'une épaisseur près 5000 Å à travers du contact pn , accompagnée par le champ électrique. La Figure 1.6 illustre cette situation dans le domaine "spatiale".

Regardons maintenant les structures de bande électroniques d'un semiconducteur dopé n ou p . Dans le cas de dopage n , le "niveau de Fermi" E_F (en effet, le potentiel chimique qui figure dans la fonction de distribution de Fermi-Dirac) se place assez proche à la BC: il coûte peu d'énergie pour exciter les électrons qui sont présent en excès vers un état vacant dans la BC. Au contraire, dans la région p E_F se place tout proche au sommet de la BV: les impuretés accepteurs offrent les états dans la bande interdite qui sont assez facile d'occuper par les électrons de la BV, laissant un trou dans cette derrière. A l'équilibre et en absence du champ électrique extérieur, les structures de bande électroniques de deux zones n et p s'ajustent pour trouver le potentiel chimique, alors le niveau de Fermi, commun. Les bandes de valence et de conduction à chaque côté de contacte (n ou p) se repoussent dans ce repère. Comme résultat, le maximum de la BV et le minimum de la BC "glissent" à travers la zone de contact pn , plus précisément

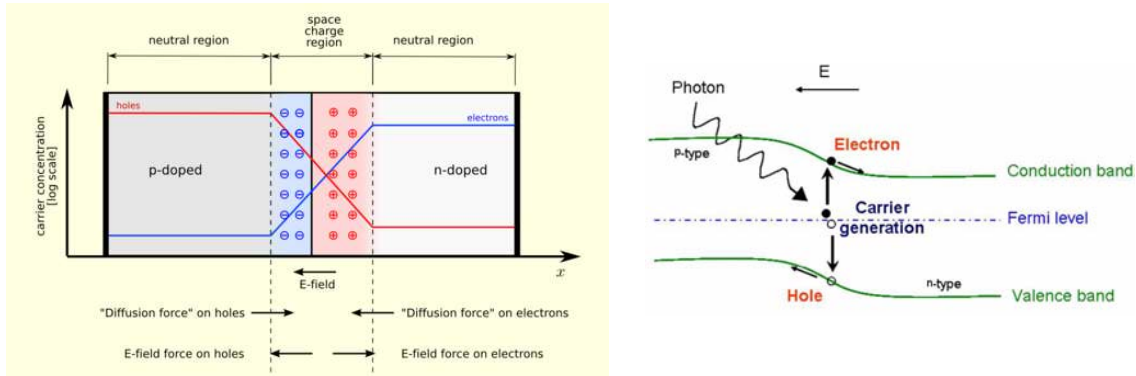


Figure 1.6: A gauche: une diode à jonction pn en équilibre thermique avec un voltage de biais nulle appliquée [www13]; A droite: le diagramme de bande d'une cellule solaire sous illumination [Green, 1990].

la région de charge d'espace, comme c'est indiqué à la droite de la Figure 1.6. Ceci crée les conditions pour une séparation de charges (l'électron et le trou) lors l'événement de photo-excitation.

Dans le reste de ce chapitre notre attention se porte beaucoup plus sur les matériaux semiconducteurs $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ et $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ (CIGS). Il est important de souligner que dans une cellule solaire à base de CIGS ou $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$, la couche absorbante est le matériau de type p et la couche intermédiaire (*buffer layer*) et le contact d'avant sont les matériaux de type n .

1.1.3 L'efficacité de la cellule solaire

L'efficacité exprime le rapport de l'énergie de la lumière accumulée sur la cellule convertie par la suite en courant électrique. Notons que les photons avec énergies soit inférieures à la bande interdite soit trop hautes, qui ne servent pas que à chauffer le matériau, sont perdus pour la conversion.

En 1961, Shockley et Queisser ont prédit la célèbre efficacité maximale des cellules solaires d'environ 30% [Shockley and Queisser, 1961]. Cette valeur a été obtenue tenant compte des cellules solaires avec de bande interdite unique. Le maximum d'efficacité s'est avéré d'être avec une bande interdite entre 1.1 eV et 1.4 eV. L'efficacité des cellules solaires produites dépend plus de la qualité des matériaux que de la bande interdite exacte.

On remarque que la différence d'efficacité entre les cellules PV industrielles et la cellule élaborée en laboratoire peut être expliquée par l'existence de deux facteurs: le rendement et le prix. En effet, certains matériaux et techniques utilisés pour la cellule PV ne peuvent pas être adaptés pour l'industrie car ils sont trop chers. Pour réduire le coût des cellules PV, différentes approches peuvent être

adoptées. Tout d’abord, la taille des cellules en c-Si. La méthode la plus accessible pour les industriels est la réduction de l’épaisseur des plaques de silicium tout en améliorant la passivation des surfaces et le confinement optique [Münzer *et al.*, 1998]. Une autre possibilité pour réduire le prix des cellules PV est la réalisation des cellules PV sur des couches minces de silicium (cette approche est très prometteuse).

Notons que le meilleur rendement pour le Si, en 2010, était de 24.2% par Sunpower, une entreprise PV basée à San Jose [Cousins *et al.*, 2010; [www05, 2010](#)]. En 2011, Green *et al.* [2011] ont atteint une efficacité de 24.7% pour ce matériel.

1.1.4 Le PV en couches minces

Le secteur le plus dynamique du marché PV est des cellules à couches minces, qui nécessitent seulement de petites quantités de matière. Le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et de cuivre et d’indium diséléniure sont les matériaux les plus prometteurs. Les matériaux III–V, II–VI et leurs alliages à base de cuivre, indium, gallium, arséniure, sélénium, soufre, le tellure de cadmium possèdent de très bonnes propriétés optiques pour la conversion PV. Une couche mince est créée par la croissance sur un substrat. Les exemples courants de ce dernier sont le silicium, le verre et certains métaux, comme l’aluminium. Les propriétés résultantes d’un tel matériau dépendent de paramètres de croissance ainsi que de l’épaisseur finale, qui peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres [Chopra *et al.*, 2004].

Grâce à leur coût de production réduit et la flexibilité de paramètres pour ajuster les propriétés résultantes, les couches minces font concurrence aux plaquettes de Si cristallin, malgré l’efficacité supérieure de ces dernières. Rappelons que le Si cristallin a un gap indirect et alors une absorption pas trop efficace; c’est pour ça que les cellules solaires sur la base de Si doivent avoir l’épaisseur de quelques centaines de micromètres. Un passage aux semiconducteurs à gap direct permet utiliser les dispositifs du type couches minces.

Une structure typique d’une cellule solaire en couches minces à base de CdTe ou CIGS est présentée en Figure 1.7, extraite de Romeo *et al.* [2004]. Deux configurations “superstrat” et “substrat” sont précisées. La configuration superstrat facilite d’encapsulation de modules solaires à coût faible. Cette configuration est également importante pour le développement des cellules solaires à haute efficacité, utilisant efficacement le spectre solaire complet pour la conversion de puissance en PV. Soulignons que le record d’efficacité de conversion de puissance pour les dispositifs de CIGS à l’échelle du laboratoire a récemment dépassé 20% pour la première fois [www23, 2010].

Le matériel pionnier pour la technologie de couches minces était le silicium

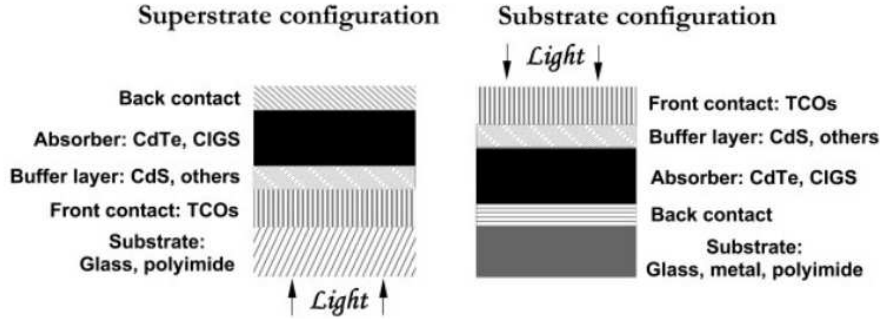


Figure 1.7: Le schéma des configurations “superstrat” et “substrat” pour des cellules solaires CdTe et CIGS extraite de [Romeo et al. \[2004\]](#).

amorphe qui est un matériau à gap direct. En plus, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS), $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ (CIS) et CdTe se laissent dans la même catégorie. Un avantage essentiel de ces matériaux par rapport à Si est leur tolérance au présence des défauts et des joints de grains, ce qui permet les standards de qualité moins stricts [[Siebentritt and Rau, 2006](#)]. Dans le même temps, leur nature composé signifie que la gamme des méthodes en développement disponibles pour les produire est immense. Le succès de CIGS, CIS et CdTe est seulement diminué par le fait qu'ils contiennent des matériaux coûteux et rares. Le coût et la disponibilité de In est une question particulière qui va devenir importante dans le contexte du déploiement prévu de l'énergie PV sur des échelles de térawatts [[Feltrin and Freundlich, 2008](#); [Green, 2009](#)]. On ajoute que CIGS en tant que le matériau industriel utilisé pour la couche mince peut rivaliser avec le silicium multicristallin par leur efficacité pratique [[Green et al., 2010](#)].

En général, les procédures utilisées pour fabriquer des couches minces se divisent en deux catégories; les technologies d'une seule étape pour la couche cristalline et en deux étapes pour la couche mince complète. Un excellent exemple d'une deuxième étape est la co-évaporation de tous les éléments sur des substrats chauffés, ce qui a produit les meilleurs dispositifs de CIGS à ce jour [[www23, 2010](#)].

Comme les cellules solaires à couches minces peuvent aujourd'hui concourir en leur efficacité, avec du silicium polycristallin (20.4%, au moins pour le Si polycristallin contre 19.4% pour les couches minces de CIGS [[Green et al., 2010](#)]), la proportion des couches minces dans la production de tous les modules PV est en augmentation.

1.1.5 Les semiconducteurs organiques et les cellules Grätzel

Avant de nous concentrer sur les composés semiconducteurs pertinents pour ce travail, allons encore discuter brièvement autres types de matériaux qui jouent un rôle non négligeable dans le progrès actuel des dispositifs PV. Il s'agit, en première ligne, des semiconducteurs organiques. Fabriqués sur la base de composants pas chers, ces systèmes ouvrent une variété des nouvelles applications [Halls *et al.*, 1995; Kraabel *et al.*, 1996], mais, en même temps, des inconvénients graves.

Les semiconducteurs organiques ont été mis en place par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, et Hideki Shirakawa, qui ont remporté le prix Nobel pour leur contribution [Shirakawa *et al.*, 1977]. Les exemples de semiconducteurs organiques sont Tétracène, Anthracène, P3HT – poly, MEH-PPV – poly, Fullerène et PCBM. On remarque que les cellules PV organique hybride, moléculaire et polymère sont les dispositifs principaux de PV organique. En différence de semiconducteurs “habituels” cristallins, un rôle importante lors de l'absorption et conversion de la lumière est joué par les excitons, alors les paires liées électron – trou. Dans les cellules PV organiques, la procédure PV de convertir la lumière en électricité est composé de quatre étapes consécutives [Forrest, 2005]: l'absorption

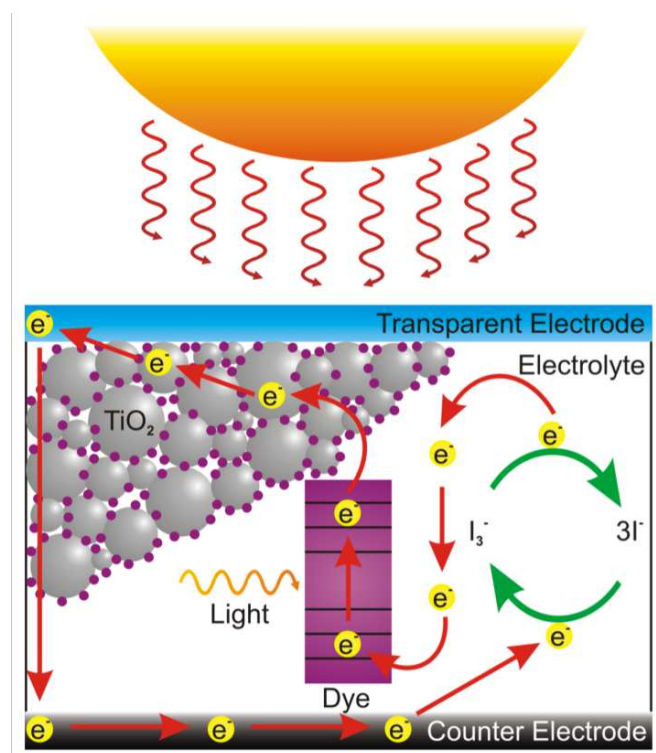


Figure 1.8: Fonctionnement d'une cellule Grätzel [www14].

de la lumière, la dissociation des excitons, le transport de charge et la collection de charge.

Il y a un exemple importante de technologie PV qui tombe aussi dans la catégorie de couches minces mais n'est pas basé sur les semiconducteurs; il s'agit des cellules Grätzel, ou les cellules à pigment photosensible (*dye-sensitized solar cell*, *DSSC*). Le pigment organique est absorbé à la surface d'un semiconducteur inorganique d'une large bande interdite, qui surpasse l'énergie d'un photon solaire. Un exemple d'un tel semiconducteur est le dioxyde de titane nanoporeux, comme suggéré dans le travail pionnier de [O'Regan and Grätzel, 1991].

Les cellules Grätzel (DSSC) séparent les deux fonctions prévues par le silicium dans une conception de la cellule traditionnelle. Par exemple, le silicium est la source de photoélectrons, en même temps fournissant, dû au dopage, le champ électrique pour séparer les charges et créer un courant. Dans la cellule solaire à pigment photosensible, le semiconducteur serve pour le transport des électrons vers l'un des électrodes. Les photo-électrons sont fournis par le pigment lors de photo-excitation. Le manque des électrons est remplacé par l'électrolyte dans lequel le dispositif est immergé. Un exemple courant de l'électrolyte est un solvant organique contenant le couple iodure/triiodide, qui permet une oxydoréduction facile. Le voltage généré sous illumination correspond à la différence entre le niveau de Fermi de l'électron dans le solide et le potentiel d'oxydoréduction de l'électrolyte [Grätzel, 2003]. Le fonctionnement d'une cellule Grätzel est illustré dans la Figure 1.8.

1.2 Le PV à la base des semiconducteurs: matériaux

En ce qui suit les semiconducteurs utilisés pour PV, sont l'objets d'intérêt immédiat dans le travail actuel, sont discutés en plus de détail .

Commençons par le silicium (Si), le matériel qui est actuellement utilisé en 90% de production des cellules PV [www15]. L'élément silicium est abondant à la surface du globe et peut être facilement extrait à partir du sable; il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs III-V ; il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il permet se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). Son seul véritable inconvénient est son gap indirect; rappelons que ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct. De plus, la largeur de bande interdite du silicium fait qu'il n'est pas le mieux adapté pour capter la part majeur du spectre solaire (qui s'étend entre 1 et 1.7 eV [Goetzberger and Hebling, 2000]).

Passons brièvement par les faits bien connus: le Si appartient à la colonne IV du tableau périodique; il possède donc une terminaison électronique en sp^3 , ce qui amène un empilement atomique où chaque atome de Si se voit disposé au

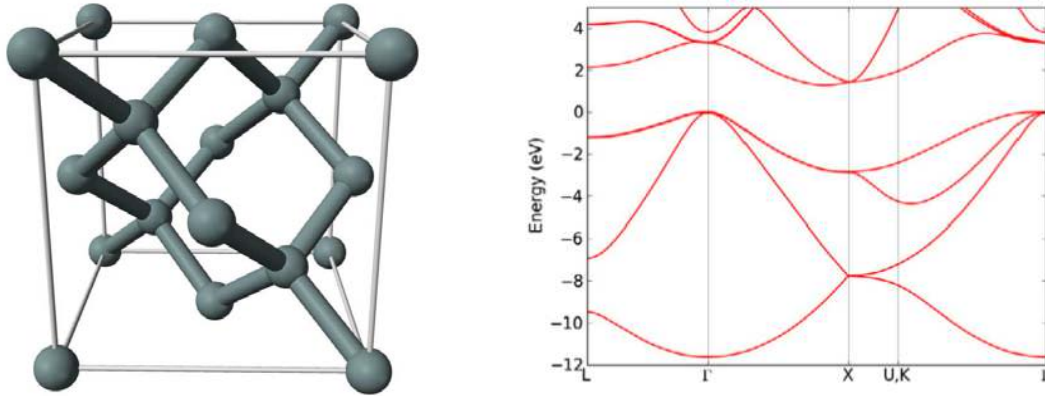


Figure 1.9: A gauche: la structure cristalline de Si; à droite: la structure de bande du Si calculé par l'approche GW (v. chapitre 2) par [Malone and Cohen \[2013\]](#).

centre d'un tétraèdre régulier. La structure cristalline résultante est cubique de type diamant. Les 4 électrons propres à l'atome quelconque en combinaison avec 4×1 électron (sur chaque de 4 liaisons) fournit par ces quatre voisins rendent ensemble une couche "pleine" à 8 électrons. Une tendance de compléter une telle couche lors de la construction de la liaison covalente est connu comme la "règle de l'octet".

La partie gauche de la Figure 1.9 montre la structure cristalline de Si. De plus, la structure de bande de silicium le long des lignes de haute symétrie, y compris les effets de spin-orbite, est extraite de la référence [\[Malone and Cohen, 2013\]](#). Nous mentionnons que dans le Si, le gap fondamental est entre le maximum de BV à Γ et le minimum de BC le long de la ligne Γ -X. [Malone and Cohen \[2013\]](#) ont trouvé ce gap indirect à 1.27 eV, en comparant ainsi avec le gap expérimental de 1.29 eV, obtenu par [\[Hybertsen and Louie, 1986\]](#). Apparemment, tous les semiconducteurs ont le maximum de leur BV au centre de la zone de Brillouin (ZB), mais se diffèrent par les détails de leur BC.

Les substitutions chimiques qui préservent, en moyenne par site, la règle de l'octet, offrent une certaine flexibilité de varier la nature (directe ou indirecte) et la largeur de la bande interdite. Une substitution, sur deux sous-réseaux de la structure de diamant, par deux éléments dont les valences dévient de IV par la même valeur dans les sens opposés, s'ouvrent vers une famille de semiconducteurs binaires, du type III-V (par exemple: GaAs, InP) ou II-VI (ZnSe, CdTe). Leur structure cristalline est typiquement celle de sphalérite (zincblende), un dérivé du type diamant.¹

¹ Un autre type de structure courant des semiconducteurs binaires, qui est souvent un concurrent à la sphalérite, est la structure wurtzite.

Les substitutions consécutives sur un sous-réseau donné peuvent ensuite être réalisées en utilisant, dans un rapport 50:50, *deux* éléments dont les valences diffèrent en ± 1 de celle de l'atome remplacé, par exemple $(\text{II}) \rightarrow \frac{1}{2}(\text{I}) + \frac{1}{2}(\text{III})$, de la façon que la règle de l'octet resterait à la moyenne satisfaite. Évidemment ceci a comme conséquence une réduction de la symétrie du réseau cristallin, car un sous-réseau cubique à faces centrées doit se scinder en deux, d'une façon ou d'une autre. Un exemple courant pour une telle substitution est le CuInS(e)_2 (CIS) où le sous-réseau cationique n'est plus occupé par des ions de valence II, comme y soit le cas dans un semiconducteur II-VI, mais par les ions I et III en alternance. La structure résultante est celle de chalcopyrite, dont le groupe d'espace ($I42d$) est un sous-groupe de zincblende. Ensuite, les substitutions suivantes sur un des sous-réseaux résultants sont encore possibles, par exemple du type $2 \times (\text{III}) \rightarrow (\text{II}) + (\text{IV})$, ce qui résulte en composés quaternaires, comme $\text{Cu}_2\text{Zn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Se}_4^{\text{VI}}$ (CZTSe) et $\text{Cu}_2\text{Zn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_4^{\text{VI}}$ (CZTS). Telles substitutions offrent un moyen de varier la constante de maille et la bande interdite. La réalisation d'une maille élargie lors d'une substitution ordonnée a comme résultat la diminution de la ZB, le repliement des bandes et, typiquement, l'apparition du gap direct (typiquement au point Γ).

La Figure 1.10 montre le schéma des substitutions consécutives possibles.

Passons à une discussion de la structure cristalline et la structure de bande des composés binaires. La Figure 1.11 montre la structure zincblende, alors deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés par $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ le long de la diagonale spatiale. Chaque atome (de deux espèces, soit cation soit anion) a les quatre voisins de type opposé, en configuration tétraédrique. Notons que dans la structure zincblende, les tétraédres ne sont pas distordus. La structure de bande de ZnSe calculée par Markowski *et al.* [1994] est reproduite dans la Figure 1.11.

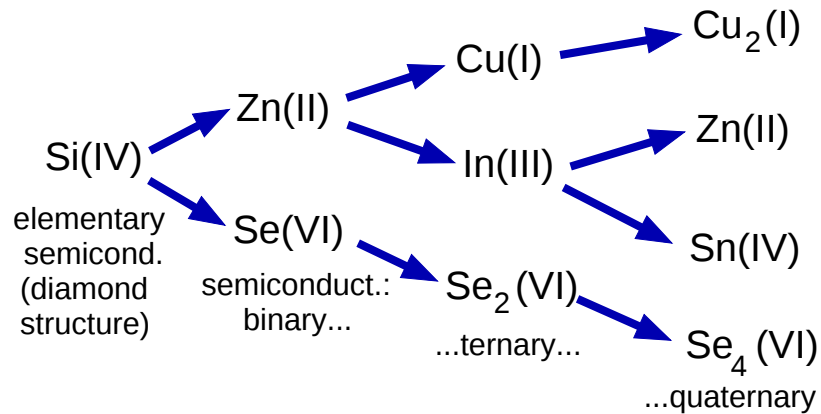
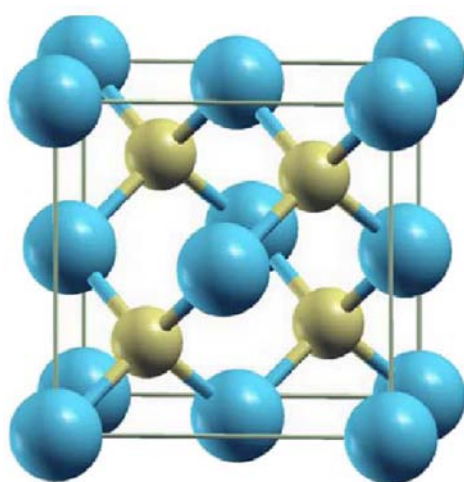


Figure 1.10: Différents composés possibles de semiconducteurs, obtenus par substitution progressive des éléments en respectant la règle d'octet.



Zinc-blende

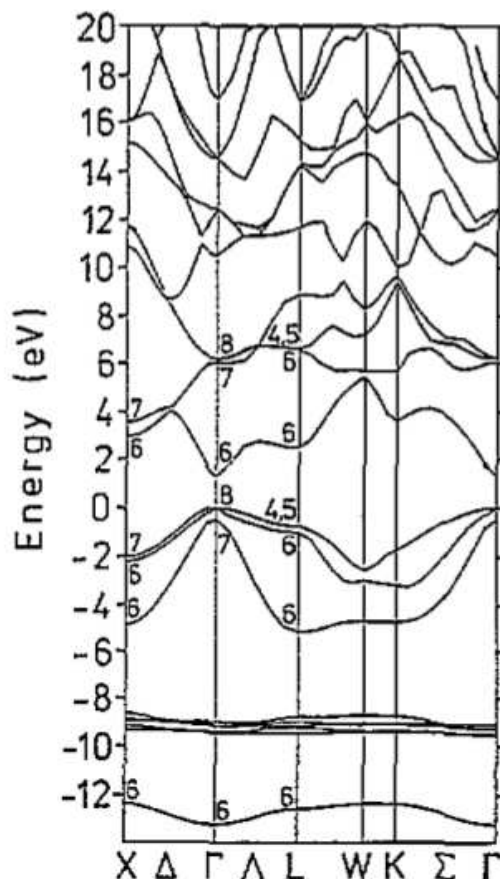


Figure 1.11: A gauche: la structure cristalline de ZnSe; à droite: la structure de bande de ZnSe calculé par [Markowski *et al.* \[1994\]](#).

La Figure 1.12 montre la structure de bande de l'arséniure de gallium, toujours de la structure zincblende. On remarque des similarités dans le passage des bandes avec les cas de ZnSe (voir la Figure 1.11, à droite) et de silicium (Figure 1.9). Notons que dans la structure ZB, le nombre des bandes occupées (le comptage des électrons de valence par la maille primitive) sont les mêmes dans les trois cas, quoi que les ions sont des même espèces (IV+IV) ou différentes (II+VI ou III+V). La différence importante est la présence de 5 bandes étroites (d'une faible dispersion) dues aux états $\text{Zn}3d$, à 6.35 eV à peu près au-dessous du sommet de la BV (à 0 eV) [Markowski *et al.*, 1994] (voir la Figure 1.11). Les états (les bandes) correspondantes de GaAs, celles du type $\text{Ga}3d$, se trouvent à ~ -14 eV [Christensen, 1984] (voir la Figure 1.12), tandis que dans le silicium, les états d occupés n'existent pas. Les détails de la dispersion de bandes au sommet de la BV pour GaAs (deux bandes qui se convergent vers Γ et la troisième séparée

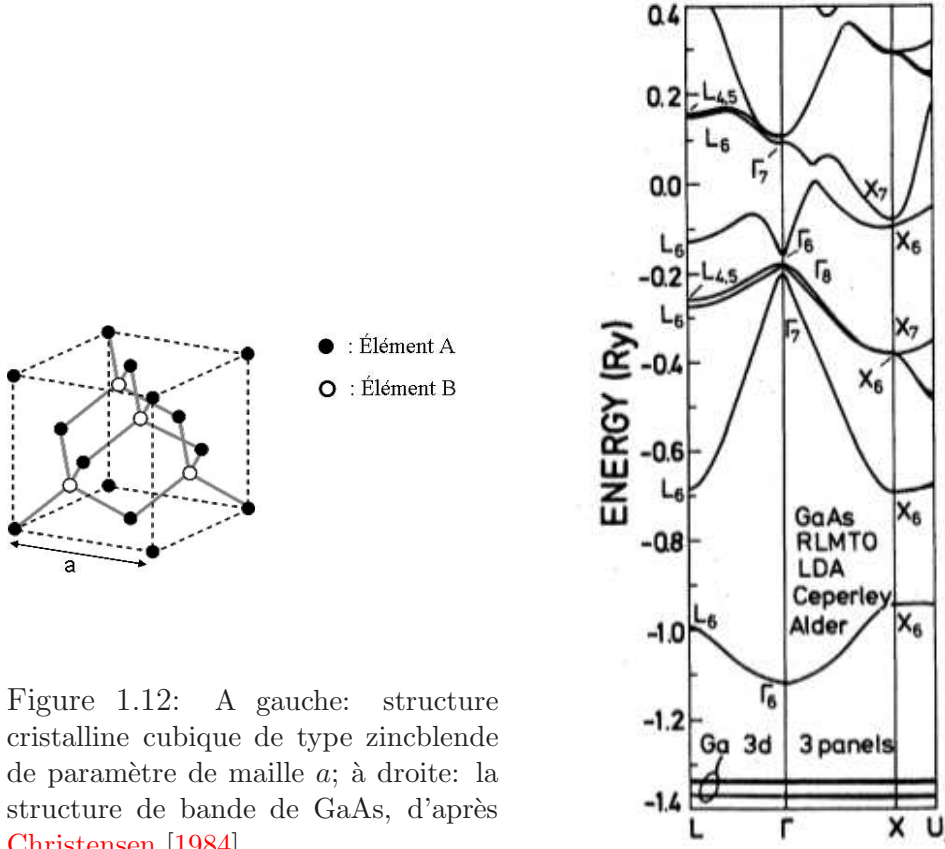


Figure 1.12: A gauche: structure cristalline cubique de type zincblende de paramètre de maille a ; à droite: la structure de bande de GaAs, d'après Christensen [1984].

dans ce point-là) reflète le fait que la structure de bande citée dans la Figure 1.12 provient d'un calcul qui prend en compte l'interaction spin-orbite. L'effet spin-orbite est également inclus dans les calculs pour ZnSe et Si, montrés dans la Figure 1.11 et la Figure 1.9.

La Figure 1.12 montre que le minimum de la BC du GaAs se trouve à Γ , limitant le gap direct de 1.43 eV [Mathieu, 1987; Xuesong *et al.*, 2010]. Une complication naturelle au sein des semiconducteurs de type zincblende se produit lorsque le cation ou l'anion, ou les deux sous-réseaux sont occupés par des différents espèces chimiques. Si ces substituants appartiennent à la même colonne de la classification périodique des éléments et sont donc caractérisés par la valence nominale identique, on a ce qui est appelé le semiconducteur (mixte) III-V ou II-VI. Les composantes de la même valence sont typiquement miscible librement sur un sous-réseau donné, et remplir ses sites de façon plus ou moins aléatoire.

Revenons aux exemples des substitutions hétérovalentes illustrées dans la Figure 1.10. En divisant le seul site cationique de zincblende en deux groupes (par exemple Zn en Cu+In) et en maintenant d'ordre correspondant dans chaque plan

du cation, on aboutit au composé ternaire CIS de type chalcopyrite ((I,III)-VI). Ensuite, la division des sites cationique (III)– par exemple, l’indium– en II (Zn) et IV (Sn) donne le composé quaternaire du type kesterite ou stannite (voir la discussion suivante).

La structure de bande de CIS affichée dans la Figure 1.13 (panneau droit) est calculée par Siebentritt *et al.* [2010] en utilisant l’approximation du gradient

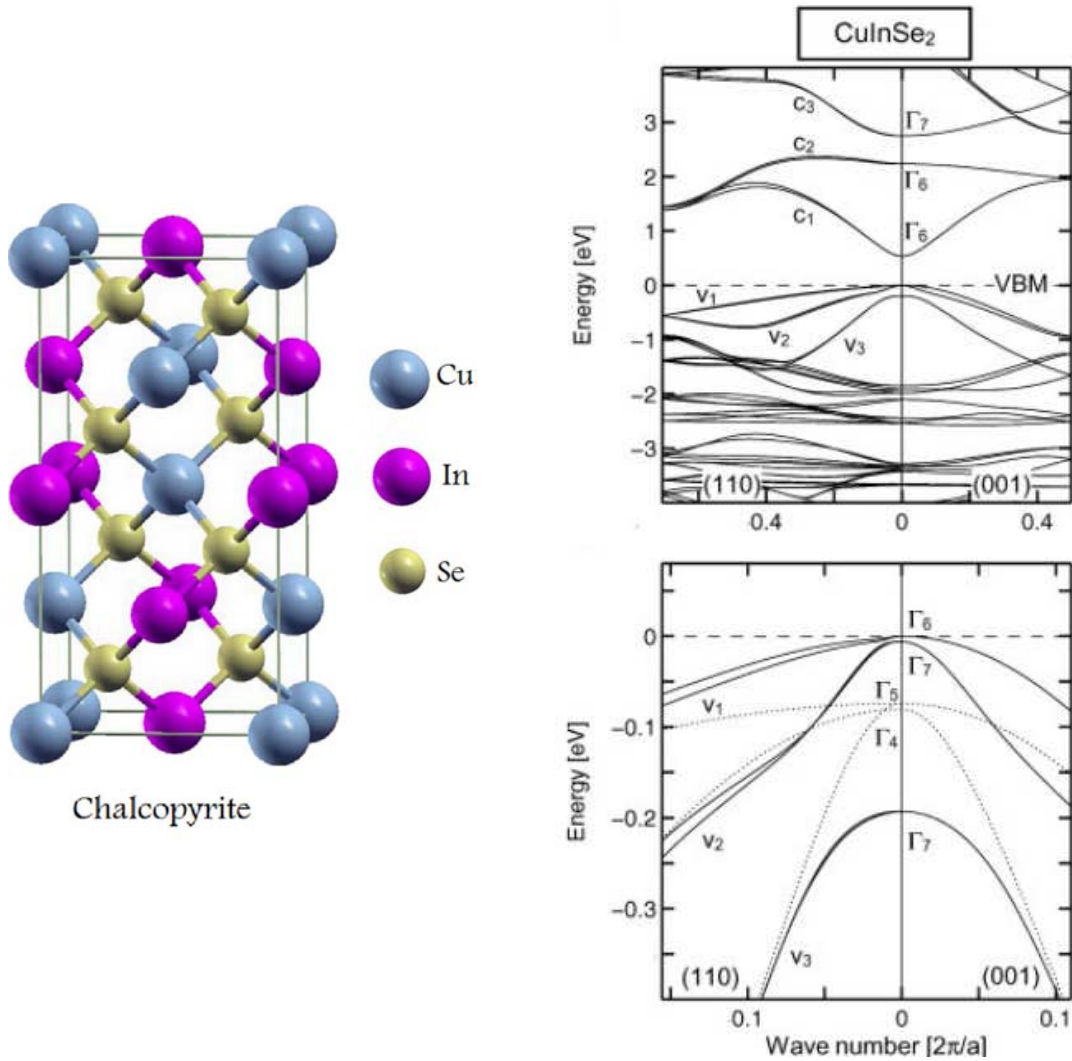


Figure 1.13: A gauche: la structure cristalline de CuInSe₂ de type chalcopyrite; à droite: la structure de bande électronique de la CuInSe₂ extraite de Siebentritt *et al.* [2010], panneau inférieur montre le haut de la bande de valence autour du point Γ lorsque l’interaction spin-orbite est inclus (traits pleins) et exclus (lignes en pointillés). La notation des représentations irréductibles est tiré de Koster *et al.* [1963].

généralisé (*Gradient Generalized Approximation*, GGA). La structure cristalline de CIS figure sur le panneau gauche. Pour mieux comprendre la dispersion des bandes il faut prendre en compte que la maille primitive de la structure CIS de type chalcopyrite est doublée par rapport à celle de réseau zincblende; Le repliement des bandes (dont le nombre se double, par conséquent) se produit le long de $[001]$ où la ZB devient deux fois plus courte (dans le cas “idéal” de $c = 2a$ pour le chalcopyrite).

La Figure 1.13 montre aussi l’effet de l’interaction spin-orbite qu’enlève la dégénérescence de bandes au sommet de la BV. Le gap a un caractère direct; la valeur du gap est de l’ordre de 0.035 eV d’après le calcul utilisant de GGA [Soni *et al.*, 2011] et 1.0459 eV selon l’expérience [Mudryi *et al.*, 1998].

La dernière colonne dans la Figure 1.10 fait parvenir les composés quaternaires, alors les structures qui nous intéressent et qui nous étudierons dans cette thèse. La Figure 1.14 présente les structures cristallines de composé quaternaire de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe).

Dans les termes cristallographiques, CZTSe est dérivée de la structure CuInSe_2 de chalcopyrite en remplaçant les atomes In par Sn et Zn. Selon la symétrie, au moins deux structures en peuvent résulter, l’une de type stannite (ST) avec le groupe d’espace $I\bar{4}2m$, Nr. 121 et l’autre de type kesterite (KS) avec le groupe d’espace $I\bar{4}$, Nr 82 – v. Schorr [2007]. Les atomes Sn occupent les mêmes positions dans les deux structures, tandis que le placement des atomes Cu et Zn se diffère [Schorr *et al.*, 2007]. Comme on le constate dans la Figure 1.14, la structure KS produit un empilement de plans cationiques (001) Cu+Zn/Cu+Sn, tandis que dans la structure ST la séquence de plans est Cu+Cu/Zn+Sn. D’après Hall *et al.* [1975], la CZTSe semble se cristalliser plus “naturellement” dans la structure KS.

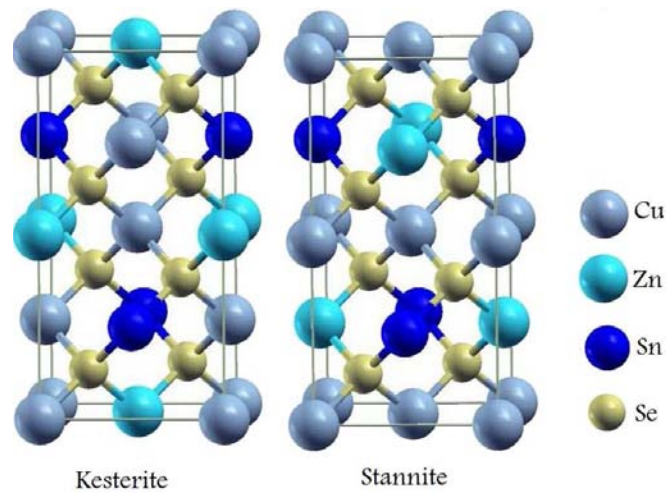


Figure 1.14: Structures cristallines de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ du type kesterite et stannite.

En accord avec cette observation, les calculs ont montré que la structure KS a une énergie inférieure à ST pour CZTSe, même si la différence est faible [Chen *et al.*, 2009a].

La phase KS est plus intéressante pour l'usage en PV, suite de la spécificité de ces propriétés électromiques, même si ces derniers sont assez proches pour la KS et de ST. Notamment, les propriétés souhaitables comprennent la conductivité de type *p*, un coefficient d'absorption élevé ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [Ito and Nakazawa, 1988; Katagiri *et al.*, 2001b], équivalent à 90% de la lumière incidente absorbée dans 100 nm de profondeur).

Les études générales montrent que les cellules solaires ayant les meilleurs rendements ont une bande interdite d'environ 1,4–1.5 eV. Le composé CZTSe de type KS possède une bande interdite d'environ 0.8 eV [Zoppi *et al.*, 2009], et CZTS – d'environ 1.5 eV, alors la valeur théorique optimale pour la conversion d'énergie solaire [Nelson, 2003].

Il y a une certaine diffusion sur des données au sujet de la bande interdite des couches minces à base de KS. Différents groupes chercheurs ont trouvé les valeurs comme ~ 1.0 eV [Ahn *et al.*, 2010; Altosaar *et al.*, 2008] et 0.96 eV [Chen *et al.*, 2009a] pour CZTSe et ~ 1.5 eV pour CZTS [Katagiri *et al.*, 2001b]. Matsushita *et al.* [2000] ont déterminé la valeur de la bande interdite de 1.44 eV pour CZTSe à partir de mesures d'absorption optique. Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) possède une bande interdite directe d'environ 1 eV à 1.5 eV [Redinger *et al.*, 2011a], en fonction du rapport Se/S dont la variation permet de contrôler le gap. En effet, il y a quelques difficultés pour déterminer l'énergie de la bande interdite de CZTSe en raison de la formation de phases secondaires dans la croissance à basse température [Grossberg *et al.*, 2009].

Depuis peu, on constate une très forte croissance du nombre de publications relatives à CZTS et CZTSe, avec une grande variété de techniques élaboration utilisées pour la synthèse et l'étude de ces matériaux. Cependant la plupart des rapports se dévouent à la production de dispositifs plutôt que à une compréhension des propriétés de la matière elle-même.

Demandes pratiques aux matériaux; structure des dispositifs

Un argument important pour l'usage des systèmes quaternaires, CZTS et CZTSe, est qu'ils peuvent être appliqués dans une forme des couches minces et pas seulement comme mono-cristaux.

Comme un exemple, on peut nommer le sulfure de cuivre (I), un semiconducteur à gap indirect de 1.21 eV [Liu *et al.*, 2003], qui est utilisé en combinaison avec le sulfure de cadmium comme un matériau pour cellule solaire. Les cellules

à couche mince $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, obtenues pour la première fois par [Chopra and Das \[1983\]](#), permettent une préparation “facile” à faible coût. Leur efficacité élevée autour de 10.9% a été signalée par [Saraf \[2012\]](#).

Les cellules PV fabriquées en couches minces sur la base de CIS, CIGS et CdTe ont, elles aussi, une bonne efficacité, une performance stable à long terme et le potentiel de production pas chère. Compte tenu du coefficient d’absorption élevé, une couche mince de $\sim 2 \mu\text{m}$ est suffisante pour absorber la partie utile du spectre. Par ailleurs, les essais de l’irradiation par protons et électrons de cellules solaires CIGS et CdTe ont prouvé que leur stabilité contre l’irradiation des particules est supérieure à Si ou des cellules solaires à base des matériaux III–V [[Bätzner et al., 2004](#)].

Notons pour référence qu’en 2010, les chercheurs du centre pour recherche sur l’énergie solaire et l’hydrogène, ZSW en Allemagne, ont été réalisés ayant un rendement de 20.1% pour CIGS [[www23, 2010](#)]. Plus récemment, les cellules solaires $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se}_2)$ et CdTe sont parties en production avec l’efficacité de 20.3% et 17.3% respectivement [[Jackson et al., 2011](#); [www09, 2011](#)], tandis que les modules commerciaux vont atteindre des rendements de 15.7% et 13.5% [[Lombardi, 2010](#); [www09, 2011](#)]. Cependant, la disponibilité assez réduite de l’indium, mentionnée auparavant, et la toxicité du cadmium risquent de devenir les majeurs facteurs limitant la production et l’usage. Une piste est le matériel CZTS(Se).

Le CZTSe de type KS (CZTSe-KS) est intéressant comme un matériau pour les cellules solaires à couche mince. Un point fort de ce matériau est que ses éléments constitutifs sont les plus communs; en outre, son rendement PV n’est pas sensible à la présence des défauts et imperfections, accompagnant la fabrication des couches minces.

1.3 Les composés Cu-Zn-Sn-Se: chalcopyrite/kesterite

Comme nous l’avons déjà exprimé auparavant, la quête à remplacer l’indium dans les systèmes autrement performants en PV, CIGS, a motivé les recherches sur CZTS/CZTSe, qui ne contiennent que les constituants abondants et pas chers. Le laboratoire IMEC en Belgique a obtenu des premiers résultats prometteurs sur des cellules solaires à base de CZTSe. L’efficacité de 6.3% a été démontrée pour la CZTSe [[Brammertz et al., 2012](#)]. [Friedlmeier et al. \[1997b\]](#) ont étudié les propriétés des couches CZTS thermiquement évaporées et déclaré une hétérojonction CZTS/CdS/ZnO avec une efficacité de 2.3%. Au fil de temps, l’efficacité de la conversion rapportée pour CZTS a passée de 6.7% [[Katagiri et al., 2008](#); [Zoppi et al., 2009](#)] jusqu’à 11.1% obtenue au laboratoire IBM de New York [[Todorov](#)

and Mitzi, 2012]. Cette efficacité est à peu près la moitié à celle trouvée sur des cellules de type CIGS.

En 2010, Todorov *et al.* ont trouvé un rendement de 9.66% pour les cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) [Todorov *et al.*, 2010]. En 2011, Le laboratoire de Photovoltaïque de l'Université du Luxembourg a annoncé avoir conçu un procédé optimisé d'élaboration de cellules solaires à base de KS, établissant à 6.1% le nouveau record européen de rendement [Redinger *et al.*, 2011a]. Jusqu'à présent, l'efficacité des cellules solaires de 10% ont été obtenus pour CZTSSe [Barkhouse *et al.*, 2012]. En 2012, Todorov *et al.* ont démontré pour la première fois la possibilité de technologie PV à base de CZTSSe pour atteindre à l'efficacité de conversion de puissance au-delà de 11% [Todorov *et al.*, 2013]. Plus récemment, Bag *et al.* ont signalé l'efficacité de 10.1% pour la petite bande gap dans CZTSe ($E_g \sim 1$ eV) [Bag *et al.*, 2012]. Mentionnons que les composés quaternaires de CZTSe et CZTS possèdent également un coefficient d'absorption important de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [Ito and Nakazawa, 1988; Katagiri, 2005; Kobayashi *et al.*, 2005; Seol *et al.*, 2003].

La couche mince à base de composé quaternaire CZTS a été fabriquée pour la première fois par Ito and Nakazawa [1988] en utilisant la technique de pulvérisation du faisceau atomique au sein de l'université de Shinshu; ces auteurs ont précisé que l'énergie du gap optique est proche de la valeur optimale de 1.45 eV. La procédure de transformation de phase sur la structure quaternaire de CZTSe avait été proposée par certains groupes des chercheurs [Salomé *et al.*, 2009; Volobujeva *et al.*, 2009]. Volobujeva *et al.* [2009] ont fabriqué une couche mince de CZTSe par sélénisation de précurseurs de couche métallique de Sn-Zn-Cu dans la vapeur de Se contenue dans des ampoules scellées de 250 °C à 520 °C. A basse température, les processus dominants sont l'incorporation de Se et de Cu en dehors de la diffusion pour former différents cuivres sélénieux. Cela est dû à Se qui réagit facilement avec Cu pour former Cu_xSe_y à plus basse température. Lorsque la température augmente, les sélénieux binaires et les ternaires réagissent avec l'excès de vapeur de Se et conduisent à la formation de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Pendant le processus de sélénisation, cette couche présente différentes phases dans lesquelles on retrouve toujours des composés sélénieux ternaires et binaires (CuSe_2 , CuSe , SnSe_2 , Cu_2SnSe_3 et ZnSe). Les deux structures Cu_2SnSe_3 et ZnSe sont des phases de transition au cours de la transformation de phase de CZTSe. En fait, la stabilité de la phase de CZTS et CZTSe par rapport à des composés secondaires tels que $\text{ZnS}(\text{Se})$ et $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ montre que le contrôle du potentiel chimique est important pour la croissance des cristaux à haute qualité. La coexistence de ces composés secondaires est difficile à contrôler en utilisant la technique de diffraction des rayons X.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, dans les deux composés CZTS et CZTSe, la phase KS a été prouvée comme étant plus stable que la phase ST

[Nakamura *et al.*, 2010, 2011]. Les petits écarts par stoechiométrie peuvent conduire à la formation de phases secondaires qui figurent dans le diagramme de phases.

1.3.1 Diagramme de phase du système quaternaire

Le travail actuel s'occupe beaucoup plus sur la discrimination de divers phases compétitives, sur la base de leurs spectres de vibration. Nous avons vu que c'est la structure quaternaire ordonnée, CZTSe (ou, CZTS ayant le soufre comme l'anion), notamment dans la phase KS, qui est la plus prometteuse pour l'usage en PV. Ayant trois espèces de cations qui occupent les sites du réseau "prototype" zincblende, on peut imaginer que la structure de cible n'est pas un seul point sur le diagramme de phases Cu–Zn–Sn–Se, mais occupe la-dedans une certaine région où petites déviations de la stoechiométrie 2:1:1:4 des quatre composés, en préservant la structure cristalline de KS, sont tolérés. La région CZTSe – KS est bornée par des autres phases (binaires et ternaires). La composition résultante dépend des conditions du synthèse, exprimées par les potentiels chimiques des quatre composés. Les détails du diagramme de phases ont été précisés dans quelques publications récentes.

La Figure 1.15 montre le diagramme de phase du système quaternaire Cu–Zn–Sn–Se extrait de [Maeda *et al.*, 2011b]. Les auteurs ont indiqué que les potentiels chimiques des éléments constitutifs, à savoir, μ_{Cu} , μ_{Zn} , μ_{Sn} et μ_{Se} , peuvent changer indépendamment, selon les conditions de la synthèse. Les sections bi-

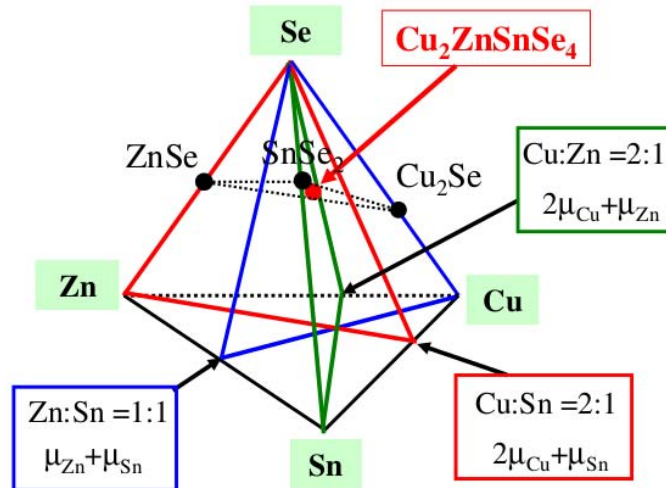


Figure 1.15: Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu–Sn–Zn–Se d'après Maeda *et al.* [2011b].

dimensionnelles (chacune exprimée sur le champ de 3 composés limitants) du diagramme de phase globale (à trois dimensions) sont montrés dans la Figure 1.16. Ces deux figures représentent les diagrammes de phase de deux systèmes pseudo-ternaires.

La structure CZTSe au centre de ces diagrammes est entouré par points d'équilibre avec les composants purs et phases secondaires, comme souligné par Maeda *et al.* [2011b]. Par exemple, au point **a1** dans la Figure 1.16 (a), CZTSe est en équilibre avec Cu_2Se et le Cu métallique. Au point **a3**, CZTSe est en équilibre avec $(\text{ZnSe} + \text{SnSe}_2)$ et Se. Les points **a1**, **a2** et **a5** correspondent aux conditions riches en Cu, et les points **a3** et **a4** – aux conditions pauvres en Cu. Les cinq points dans Figure 1.16 (b) correspondent aux régions à deux phases telles que

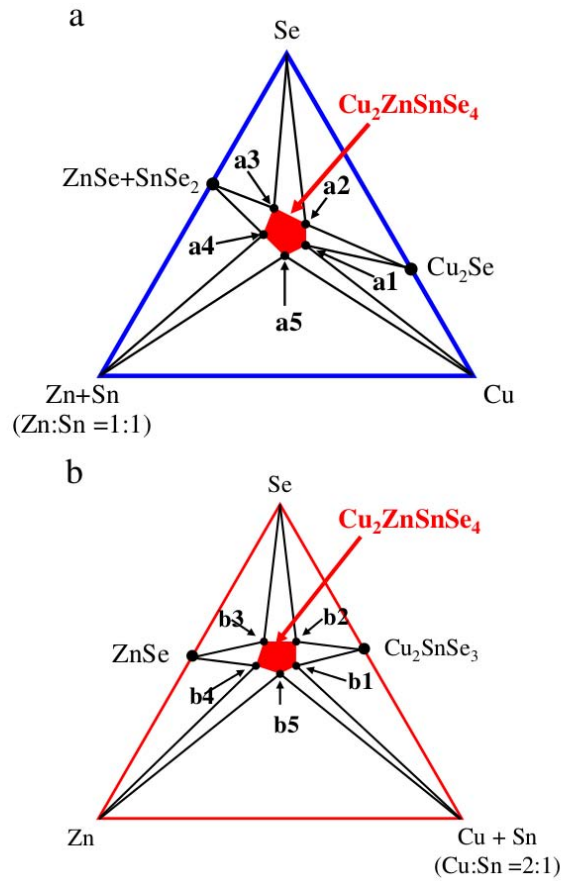


Figure 1.16: Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires Cu–“ZnSn”–Se (a) et “ Cu_2Sn ”–Zn–Se (b), d’après Maeda *et al.* [2011b] . Les points **a1**, **a2** et **a5** correspondent à des conditions riches en Cu, **a3** et **a4** – aux conditions pauvres en Cu, **b3** et **b4** – au condition pauvre en Cu et riche en Zn.

les phases secondaires ZnSe et Cu_2SnSe_3 ; les points **b3** et **b4** correspondent aux conditions pauvres en Cu et riches en Zn. En effet, la région “pauvre en Zn” contient plusieurs phases secondaires liées (Cu-Sn-S).

A cause de la similarité en terme de composition chimique et la maille cristalline (toutes les phases étant dérivés de la structure zincblende) dans la diversité des phases secondaires, on constate difficultés en distinguer ces phases-là par moyens de diffraction des rayons X [Salomé *et al.*, 2009; Volobujeva *et al.*, 2009; Weber *et al.*, 2009].

Un autre moyen de distinguer les structures quaternaires CZTSe (ou CZTS) de leurs phases secondaires est la spectroscopie Raman, qui détecte les modes de vibration caractéristiques pour chaque matériau, sensibles aux constantes de force et alors des détails des interactions inter-atomiques. La discrimination possible des phases KS et ST de CZTSe est expliqué dans le Chapitre 3, et entre le KS-CZTSe et la phase secondaire Cu_2SnSe_3 – dans le Chapitre 4 de cette thèse.

1.3.2 Défauts sur le système Cu-Zn-In-Sn-Se

Les matériaux semiconducteurs par leur nature, et notamment sous les conditions de l'exposition à la lumière, sont susceptible de contenir des défauts intrinsèques.

Il est important de souligner ici, que les deux structures CZTS et CZTSe sont auto-dopées de type *p* par leurs défauts intrinsèques; le niveau accepteur Cu_{Zn} antisite et dominant (les atomes Cu, assis sur les lieux de atomes de Zn) est plus profond que la vacance de Cu [Chen *et al.*, 2011]. En fait, le dopage du matériau CZTS se produit par des défauts internes; les atomes de Cu posés sur des atomes de Zn (Cu sur Zn antisite) provoquent de la conductivité *p* [Chen *et al.*, 2010a].

Dans les systèmes ainsi multi-composants que CIS ou CZTSe, le contrôle du dopage affecte, en plus, la concentration des défauts natifs et la stœchiométrie. Dans les chalcopyrites, la nature physico-chimique des défauts de dopage n'est pas encore connue [Siebentritt *et al.*, 2010] et l'optimisation des cellules solaires a été tout à fait empirique. Une approche similaire pourrait fonctionner pour les cellules solaires à base de KS. Cependant, parce que la région d'existence est plus petit que dans les chalcopyrites, une meilleure connaissance des défauts de dopage est souhaitable.

En fait, le nombre additionnel d'éléments dans les composés quaternaires CZTS et CZTSe, par rapport aux semiconducteurs binaires et ternaires, aboutit à une plus grande flexibilité dans les propriétés du matériau. Autrement dit, l'augmentation du nombre d'éléments dans ces matériaux quaternaires de type KS rend les propriétés des défauts du réseau intrinsèques plus compliquée que pour les chalcopyrites ternaires étudiés précédemment. Inversement, une grande variété de défauts de réseau intrinsèques peut également être formés, qui ont une influence importante sur leurs propriétés optiques et électriques, et par conséquent sur leur

performance en PV. Identification expérimentale de ces défauts est actuellement limité en raison de la mauvaise qualité de l'échantillon.

Les propriétés calculées par [Chen *et al.* \[2013\]](#) expliquent que les conditions Cu pauvre et Zn riche conduisent à une plus grande efficacité de la cellule solaire, ainsi que de proposer une limitation de l'efficacité dans cellules CZTSSe, lorsque la composition de l'atome S est élevé. Cependant, ces calculs n'ont pas pris en compte que les relations statiques entre des énergies des divers défauts. Une extension vers corrections dépendantes de température, qui a pu estimer l'effet des vibrations à l'énergie libre des systèmes dopés, a été faite dans notre travail [[Kosyak *et al.*, 2013](#)].

1.4 Conclusion

Ce chapitre serve comme l'introduction générale dans le sujet, mettant en contexte le problématique des matériaux pertinents, notamment CIS dans la structure de chalcopyrite et CZTSe dans la phase KS, leur usage et leurs propriétés électroniques. Certains détails historiques et techniques risquent de dépasser les besoins immédiats de compréhension du travail; pourtant ils me semblaient utiles pour reconstruire la perspective plus complète. Tandis que le travail actuel est ciblé sur le calcul de spectres de vibration, un grand nombre d'autres sujets, notamment stabilité des phases, excitations électroniques ou l'effet des défauts peuvent être abordés par méthodes théoriques du premiers principes. Le chapitre suivant offre une introduction dans les approches premiers principes, mettant accents sur les points importants dans le contexte du travail actuel et pour les recherches sur PV généralement.

Chapitre 2

La théorie premiers principes dans les études photovoltaïques

2.1 Place *premiers principes* parmi des autres théories

Un accompagnement éprouvé de l'expérience, la théorie intervient à différents échelles visant de caractériser les propriétés optiques et élastiques des matériaux concernés, les processus électroniques accompagnant l'absorption optique, la migration des porteurs de charge et plusieurs autres phénomènes. Les modèles théoriques visent les divers niveaux de précision et de caractérisation. Mentionnons d'abord les modèles du type *milieu continu* qui ne seront pas de tout touchés par le présent mémoire; ce que nous intéressent exclusivement sont les propriétés à l'échelle *atomique*, dérivés des positions des atomes, liaisons chimiques etc. Parmi ces derniers, un grand rôle est joué par des modèles *empiriques* qui décrivent des interactions inter-atomiques (et, par conséquent, la structure cristallin à l'équilibre, constantes de force, spectres de vibration) par un nombre réduit des paramètres ajustés à partir de comparaison avec les résultats mesurés pour les systèmes de référence. Un exemple d'une telle approche est une paramétrisation spécifique des interactions interatomiques dans un semiconducteur pur, en vue de pouvoir reproduire son spectre de dispersion phononique. Les paramètres ainsi obtenus peuvent servir pour modélisation des systèmes mixtes, hétérostructures, ou autrement les objets plus grands et complexes que les systèmes originaux de référence. Malgré leur énorme utilité pour aborder des systèmes/objets/dispositifs de la taille "intéressante" pour applications pratiques, les méthodes empiriques rencontrent, chaque fois de nouveau pour un composé antérieurement "mal connu", un problème de paramétrisation (la justification du modèle utilisé ainsi que l'extraction des valeurs numériques des paramètres).

De tels problèmes sont exemptés les approches dites *premiers principes*, ou *ab initio*, qui visent dériver toutes les propriétés observables d’une substance donnée à partir du comportement “fondamental” des ions et des électrons qui y constituent. Les lois de la nature et les équations de la mécanique quantique sont les mêmes pour tous les matériaux; par conséquent, *a priori*, la seule information à préciser afin de lancer une simulation théorique *premiers principes* est le placement des atomes des espèces chimiques données, les uns relatif aux autres. Le reste – les distances ineratomiques (à l’équilibre) précis, les propriétés élastiques, les fréquences des modes de vibrations caractéristiques, les détails de l’interaction lumière – matière, peuvent (ajoutons “en principe” de manière prudente), être calculés. La difficulté technique se remet à partir de la paramétrisation *ad hoc* pour un système donné vers une *réalisation* pratique du calcul demandé par mécanique quantique. Une telle tâche ne permet pas une solution exacte déjà pour un système plus complexe que l’atome d’hydrogène, et même une solution numérique résiste de s’approcher à une exactitude “idéale” à partir des systèmes qui comportent quelques électrons. En cours de route vers la faisabilité pratique, on rencontre une hiérarchie des *approximations* dans le traitement numérique, et on est obligé de chercher un compromis entre la précision numérique souhaitée et le taille/complexité des systèmes à aborder. La théorie de la fonctionnelle de densité (*Density Functional Theory* – DFT dans la suite) a joué un rôle central en rendant les calculs du type mécanique quantique faisables pour les systèmes de quelques centaines (voire milles) d’atomes par maille primitive, alors d’une taille “intéressante” pour la science des matériaux.

Dans le reste de ce chapitre, je vais brièvement exposer une série des approximations faites dans le contexte générale “premiers principes” qui nous conduiront à la réalisation concrète de mes calculs. Les “mots clés” cruciales dans cette relation sont l’approximation adiabatique, les fondements de DFT d’après le fameux article de [Hohenberg and Kohn \[1964\]](#), y compris les approximations courants pour “l’échange-corrélation”, les équations de Kohn–Sham (KSh) et quelques aspects de leur solution pratique. Cette dernière a été effectué dans mon travail en utilisant notamment le code de calcul SIESTA, dont les détails techniques responsables pour la précision/efficacité de convergence seront également discutés. Les résultats immédiats des calculs sont les structures à l’équilibre et spectres de vibration; par conséquent le calcul de ces dernières, et l’extraction de l’information utile à partir de vecteurs propres des modes de vibration, sont expliqués dans certains détails. Une discussion plus approfondie et détaillée des techniques fondamentales peuvent être trouvés dans un grand nombre de livres et articles de revue, par exemple [Dreizler and Gross \[1990\]](#); [Gaitan and Nori \[2009\]](#); [Jones and Gunnarsson \[1989\]](#); [Kohn \[1985\]](#); [Parr and Yang \[1994\]](#).

2.2 Divers niveaux de précision *ab initio*

Avant de passer à la discussion plus pointue sur la DFT, il peut être utile de souligner que l’approche générale *ab initio* englobe plusieurs “sphères de compétence”, caractérisés par leurs buts et réalisations distinctes. Leur élément commun est l’existence (explicite ou implicite) de l’hamiltonien d’un système multi-électronique et de sa fonction d’onde, qui peut figurer dans la forme “caché”, “réduite” (comme la densité électronique, par exemple). Les distinctions sont les suivantes:

1. La DFT rend une description efficace pour l’état fondamental du système électronique [Kohn, 1999]; elle permet alors de trouver la structure d’équilibre atomique, analyser la stabilité des défauts et la compétition de divers phases structurelles ou magnétiques. En plus, la dynamique de réseau peut être typiquement considérée comme une série de changements structurels très lentes, de façon que la structure électronique se trouve, à chaque moment, à l’équilibre et alors dans l’état fondamental pour une configuration atomique (ionique) donnée. Cette situation est discuté dans la section suivante comme l’approximation adiabatique. L’entièreté du manuscrit actuel ne concerne que les résultats obtenus dans le cadre de DFT, soit pour les structures à l’équilibre statique, soit pour les “phonons gelés” issus de telles situations adiabatiques.

Puisque la structure de bande électronique (des valeurs propres de Kohn and Sham [1965a]) est couramment disponible dans ces calculs, la tendance est forte pour interpréter les spectres optiques des excitations basant sur cette structure de bande. Spécifiquement, on sait quelles sont les orbitales de Kohn-Sham occupées par les électrons dans l’état fondamental, et par ailleurs on obtient typiquement un plus ou moins grand nombre des orbitales vacantes. Les probabilités de transfert électronique entre premiers et les derniers sont prises en compte par les éléments de matrice d’un opérateur dipolaire. Le seuil d’excitation est zéro pour les métaux et non-zéro pour des semiconducteurs et des isolateurs qui sont caractérisés par la “bande interdite” ou gap. Une telle approche au traitement des excitations n’est pas systématiquement exact mais commode, cependant cette méthode fonctionne souvent pour les systèmes métalliques. Dans le cas des semiconducteurs et des isolants, les limites de cette méthode sont reconnus comme “problème de gap”, qui peut être plus ou moins corrigé en utilisant une fonctionnelle “spéciale” de l’échange-corrélation (voir la section 2.3).

Lors des calculs de DFT “habituelles”, la taille des systèmes abordables se varie selon la mise en œuvre technique (algorithme/ logiciel), et cette place actuellement à 10^2 à 10^3 atomes (dans une molécule isolée, ou dans la maille d’un système périodique). Les régimes standards DFT utilisent, pour l’échange-corrélation, l’approximation de la densité locale, celle du gradient généralisé, ou les fonctionnelles hybrides (combinant la description d’échange électrons d’après les méthodes DFT et de Hartree-Fock (HF), pris dans une certaine proportion).

2. Le véritable traitement des excitations électroniques peut être fait (on ne parle ici que des approches les plus largement utilisés) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (*Time Dependent Density Functionnal Theory*, TDDFT, v. Runge and Gross [1984]), ou en utilisant l'approximation GW [Holm, 1999; Holm and von Barth, 1998] pour *self-energy* dans la théorie de la perturbation à plusieurs corps (*Many-body perturbation theory*, MBPT). Les deux approches fonctionnent relativement bien, et sont soumises à l'amélioration technique permanente. Actuellement les calculs correspondants sont pratiquement limités à des systèmes relativement petits ($\sim 10^1$ atomes).

3. Pour des nombreux systèmes photovoltaïques, les effets excitoniques dans les spectres optiques sont très importants. Ils peuvent être pris en compte par la voie de solution de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) [Salpeter and Bethe, 1951] dans le cadre de MBPT [Fetter and Walecka, 1971; Hanke, 1978]. Dans ce cas, l'interaction électron-trou est traitée plus correctement que la méthode DFT "traditionnelle" ne le fait pas. Le seuil technique pour mettre en œuvre un tel calcul est encore plus haut, avec un effet encore plus limitant sur la taille des systèmes à aborder.

Approximation adiabatique

Au niveau de la mécanique quantique, nous nous occupons de l'opérateur de Hamilton et de la fonction d'onde. Ces derniers dépendent de coordonnées de tous les noyaux et électrons. Dans les nombreuses situations pratiques, notamment partout dans ce travail, les degrés de liberté de noyaux et d'électrons peuvent être découplés, dans l'esprit du schéma proposé par Born and Oppenheimer [1927].

Un tel découplage est justifié par une grande différence de masse entre des noyaux et des électrons. Par conséquent, la solution des équations de Schrödinger pour les électrons peut s'avancer comme si les noyaux, beaucoup plus lents par rapport à des électrons, soient à des positions fixes. Quant à noyaux, dans chaque leur configuration donnée, ils sont soumis aux forces d'origine électrostatique induites par les autres noyaux en tant que des charges ponctuelles, et par la densité électronique relaxée (à l'équilibre). Ces forces mettent les noyaux au mouvement qui, dans de nombreux cas pratiques, peut être assez bien décrit par la mécanique classique. Différentes réalisations de ce schéma permettent soit trouver la structure cristalline à l'équilibre soit calculer les constantes de force et ensuite en extraire les propriétés dynamiques du réseau (modes de vibration).

La notation mathématique de ce schéma, connu justement comme l'approximation adiabatique, peut être exprimée comme suit :

$$\mathcal{H} \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) , \quad (2.1)$$

où la fonction d'onde Ψ dépend des coordonnées de tous les électrons $\{\mathbf{r}\}$ et tous

les noyaux $\{\mathbf{R}\}$, et l'Hamiltonien du système peut être écrite comme

$$\mathcal{H} = T_{\text{nucl}} + T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-nucl}} + V_{\text{nucl-nucl}} . \quad (2.2)$$

Les indices [nucl] et [el] désignent des noyaux et des électrons; en conséquence, T_{el} et T_{nucl} sont des opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. $V_{\text{el-el}}$ et $V_{\text{nucl-nucl}}$ sont respectivement des énergies potentielles d'interaction électrons-électrons et entre les noyaux, tandis que $V_{\text{nucl-el}}$ est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons. Après l'approximation, nous avons

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rightarrow \chi(\{\mathbf{R}\}) \psi_{\{\mathbf{R}\}}(\{\mathbf{r}\}) , \quad (2.3)$$

où la fonction d'onde du système d'électrons $\psi_{\{\mathbf{R}\}}(\{\mathbf{r}\})$ dépend explicitement des coordonnées de toutes les électrons $\mathbf{r}$, et des coordonnées des noyaux $\mathbf{R}$ en tant que paramètres. Elle peut être trouvée, en principe, en résolvant l'équation de Schrödinger (stationnaire) avec l'Hamiltonien pour les électrons seulement:

$$\left[T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}}(\{\mathbf{r}\}) + V_{\text{el-nucl}}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \right] \psi_{\{\mathbf{R}\}}(\{\mathbf{r}\}) = E_{\text{el}}(\{\mathbf{R}\}) \psi_{\{\mathbf{R}\}}(\{\mathbf{r}\}) . \quad (2.4)$$

Notons que $E_{\text{el}}(\{\mathbf{R}\})$ inclut non seulement les interactions électron-électrons et ions-électrons, mais aussi l'énergie cinétique du mouvement électronique qui change automatiquement lorsque les coordonnées $\{\mathbf{R}\}$ se varient.

Pour plus de détails, on peut se référer à [Born and Huang \[1954\]](#); [Born and Oppenheimer \[1927\]](#); [Brovman and Kagan \[1967\]](#); [Chester \[1961\]](#); [Maradudin \[1974\]](#); [Migdal \[1958\]](#); [Ziman \[1964\]](#).

2.3 Energie comme la fonctionnelle de la densité (Hohenberg – Kohn)

Même avec l'approximation adiabatique faite, la solution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes de plusieurs électrons, alors ceux d'intérêt pratique, est une tâche énorme qui exige des simplifications supplémentaires à prendre.

Une simplification importante a été offerte par la DFT. Historiquement, les précurseurs de la DFT peuvent être identifiés dans la théorie de [Thomas \[1927\]](#) et [Fermi \[1927\]](#), les travaux de [Slater \[1929\]](#) et les autres.

L'idée centrale de la DFT est d'utiliser la densité de charge électronique $n(\mathbf{r})$ comme la variable de base au lieu de la fonction d'onde à plusieurs électrons. La densité, définie comme une sorte de trace de la fonction d'onde d'un système de N particules,

$$n(\mathbf{r}) = 2N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{N-1} \Psi^*(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}) , \quad (2.5)$$

ne dépend que des coordonnées d'un seul électron, $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Evidemment la plupart de l'information détaillée concernant le placement relatif des électrons est perdu en train de cette intégration. L'“utilité pratique” d'une propriété même ainsi amputée a été relevé par [Hohenberg and Kohn \[1964\]](#), d'après qui l'énergie totale à l'état fondamental d'un système multi-électrons est une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$. L'importance de cette observation se laisse comprendre prenant en compte que

- la réduction de nombre de variables à traiter, à partir de (nombre des électrons) $\times 3$ jusqu'à 3 constitue une simplification mathématique énorme, tandis que
- la limitation à l'état fondamental n'est pas trop restreint, un grand nombre de problèmes physiques intéressants étant tombé notamment dans cette catégorie.

La contribution novatrice de Hohenberg et Kohn est souvent “réduite” à deux *théorèmes*, énoncés comme suit:

- pour un système isolé, sa densité électronique dans l'état fondamental est en relation non-ambigüe avec le potentiel externe, c'est à dire, des potentiels spatiaux différents (jusqu'à décalage constant) ne peuvent pas résulter en la même densité de charge;
- l'énergie totale du système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité; la densité qui minimise l'énergie totale est la densité de l'état fondamentale.

Une simple démonstration dans l'article de [Hohenberg and Kohn \[1964\]](#) fait preuve que

$$E[\text{densité quelconque}, \tilde{n}] \geq E[\text{densité de l'état fondamental}, n_0] . \quad (2.6)$$

Une littérature abondante existe sur la DFT; parmi les oeuvres accessibles pour un lecteur non spécialiste on peut noter l'exposé Nobel de Walter Kohn (qui a partagé avec John Pople le prix Nobel en chimie 1998) [[Kohn, 1999](#)] et les livres de [Dreizler and Gross \[1990\]](#); [Kryachko and Ludeña \[1990\]](#); [von Barth \[1984\]](#); les revues plus approfondis sont de [Jones and Gunnarsson \[1989\]](#); [Kohn \[1999\]](#); [Levy \[1982\]](#); [Lieb \[1983\]](#); [Payne et al. \[1992\]](#); [Pickett \[1989\]](#).

2.3.1 Approche de Kohn et Sham

La relation exacte entre la densité électronique et l'énergie totale dans l'état fondamental n'est pas donnée par les théorèmes de Hohenberg et Kohn; un progrès important pour les calculs pratiques a résulté d'une contribution novatrice de [Kohn and Sham \[1965a\]](#). L'idée était de chercher la densité (uniparticule, d'un

système à plusieurs électrons) en termes de fonctions auxiliaires, comme si celles-ci seraient fonctions d'onde d'un électron:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.7)$$

En fait, c'est juste une représentation de la densité, donc aucune approximation n'est encore faite à cette étape. Plus loin, l'énergie totale est minimisée en termes de ces fonctions auxiliaires, dont suit un système d'équations couplées,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.8)$$

où ϵ_i est le i -ème valeur propre de KSh, et V_{xc} , appelé le potentiel d'échange et corrélation (XC, pour eXchange-Correlation en anglais), est défini par

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} , \quad (2.9)$$

alors $V_{xc}(\mathbf{r})$ est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, à préciser séparément.

Les autres termes de l'équation (2.8) ressemblent à une équation de Schrödinger à une particule. Le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est dû par exemple au champ électrostatique de noyaux ou d'autres charges. L'interaction entre les électrons, pour sa grande partie, est représentée par le potentiel de "Hartree" (V_H) électrostatique moyen,

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' . \quad (2.10)$$

En effet, le champ "Hartree" est créé par la densité elle-même, en tant que champ moyen. Les corrections dues aux interactions inter-électronique, qui dévient du champ moyen et excluent l'interaction de chaque électron avec sa propre charge, sont attribués au terme un peu obscure $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$, dont la définition précise pour des calculs pratiques est soumis aux approximations numériques. Un certain nombre de prescriptions existent (dont certains seront discutés plus loin) qui spécifient une forme pratique mathématique pour $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Nous notons que $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ devrait incorporer, parmi d'autres contraintes, le principe de Pauli. La partie responsable strictement pour le maintien du principe de Pauli jr. [1925] s'appelle échange; elle est déjà pris en compte dans la théorie de HF.¹ Les interactions qui prennent en compte comment les électrons évitent les uns des autres en tant que particules ponctuelles, au-delà du champ moyen et le principe de Pauli, s'appelle

¹La théorie HF, bien connue de la littérature de base dans le physique de la matière condensée, n'est pas comprise dans cette introduction.

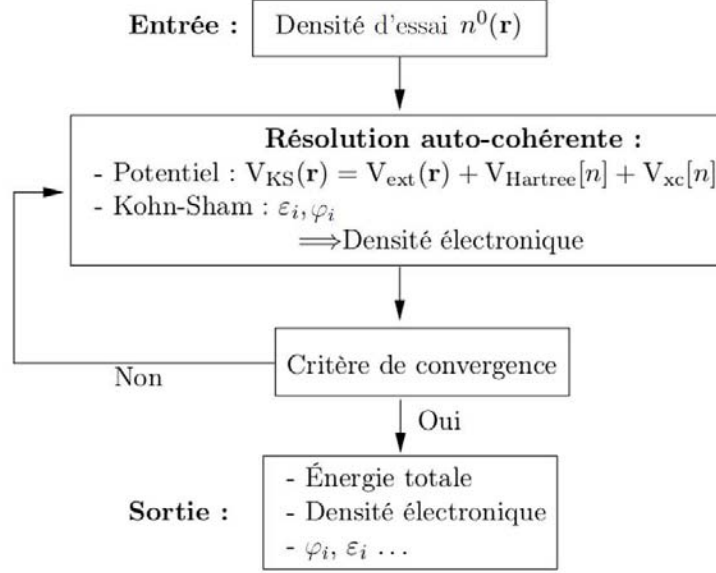


Figure 2.1: Schéma de la résolution autocohérente du système d'équations de Kohn–Sham.

corrélation. Pour l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} et donc le potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$ (équation 2.9), la formule exacte n'est pas connue; l'approximation utilisée résulte de la comparaison avec les résultats de la simulation numérique pour le modèle de fluide électronique. Les approximations pratiques les plus utilisées sont discutés dans la subdivision suivant.

Les équations (2.8) sont couplés par des contributions de chaque $\varphi_i(\mathbf{r})$ à la densité, par la force de (2.7); la densité, à son tour, apparaît dans $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{xc}(\mathbf{r})$. La solution de ce système est donc recherché par les itérations numériques.

Cette solution des équations KSh doit être obtenue de façon autocohérente, car le potentiel de KSh entrant dans ces équations dépend à son tour de la densité électronique obtenue par la résolution des mêmes équations. Le schéma itératif est représenté à la Figure 2.1.

Lorsque la densité électronique sortant d'un cycle répond aux critères de convergence, les itérations sont arrêtées et les propriétés du système, telles que l'énergie totale, les forces et la structure de bandes, sont calculées à partir de cette densité électronique et des fonctions φ_i résultantes [Martin, 2004].

Il y a plusieurs remarques à faire concernant de ces équations:

1. Pour un système à $2N$ électrons dégénéré en spin, au moins N termes doivent être présentés dans la représentation (2.7) de la densité $n(\mathbf{r})$, et donc N fonctions φ_i recherchées. En fait, il est utile de permettre plus de fonctions (et donc équations couplées), mais, lors de la construction de la densité, ne prendre

que N fonctions $\varphi_i(\mathbf{r})$ dont les énergies correspondantes ϵ_i sont les plus basses.¹

2. Il y a une similarité évidente entre les équations KSh et les équations HF. La différence est que le terme d'échange-corrélation dans les équations de HF est non-local, c'est à dire, il dépend de la même fonction qui figure dans l'équation en question. Les équations Khon-Sham sont locales, mais peuvent inclure, en principe, un potentiel d'échange-corrélation arbitrairement compliqué.

3. Les valeurs propres des équations de KSh, ϵ_i , semblent d'avoir une similarité avec celles figurant dans l'équation de HF. Ces valeurs propres sont souvent interprétés comme "énergies à un électron", ou "énergies de bande", et leur différence associée aux transitions entre les états correspondants. Car il n'y a pas *a priori* de justification solide pour cela, un certain "erreur" (sous-estimation des énergies de transition, par rapport à l'expérience) s'en résulte, ce qu'est souvent appelé "problème de gap" (pour les isolants et les semiconducteurs). Nous reviendrons sur cette situation lors de l'examen des résultats de calcul.

Une notion importante concernant la DFT ainsi que les équations HF est celui du *déterminant de Slater* [Slater, 1929]. Par construction, l'approche HF vise à construire la meilleure description du système à plusieurs électrons possible avec une fonction d'onde construite comme un seul déterminant de Slater. La composition du déterminant assure une anti-symétricité de la fonction d'onde lors de chaque permutation de deux électrons, et par conséquent, la maintien du principe de Pauli. Rappelons que l'échange est pris en compte entièrement par l'approximation HF, tandis que la corrélation n'est pas de tout pris en compte. Une amélioration systématique de cet exemple exige de permettre le mélange de nombreux déterminants de Slater, à savoir *l'interaction de configuration*. Dans la méthode DFT "habituelle", par contre, aucune limitation n'est imposé sur la forme de la vraie fonction d'onde qui ne figure pas explicitement dans le formalisme. Par conséquent, le principe de Pauli n'est imposé qu'approximativement (alors "pire" qu'en HF), tandis que la corrélation est effectivement incluse "jusqu'à un certain degré", alors "mieux" qu'en HF. Les détails de ces différences sont transférés dans la construction du potentiel d'échange-corrélation, V_{xc} de l'équation (2.8). Certaines propriétés (norme, asymptotique) du potentiel XC exact sont en fait connus, tandis que des formules pratiques pour V_{xc} viennent principalement d'ajustement analytique convenable à des résultats numériques obtenus par des méthodes suffisamment précises (par exemple, Monte-Carlo quantique) sur le système de référence "idéal". Il est important de souligner que la philosophie DFT, dans la différence des méthodes semi-empiriques, n'encourage pas l'utilisation de paramètres accordées *ad hoc* à l'un ou l'autre système. La paramétrisation de V_{xc} est attendue d'être valide pour une large classe de systèmes et de tâches. Toutefois, étant donné l'expérience au cours des dernières

¹on appelle cette convention "*Aufbau principle*", en utilisant le mot allemand.

décennies avec la DFT, on peut constater que certaines approximations pour V_{xc} marchent mieux que les autres à l'égard des divers matériaux et problèmes. Passons à une discussion un peu plus concrétisée sur les détails de paramétrisation de V_{xc} .

2.3.2 Approximations pour l'échange et corrélation (LDA et GGA)

La variété des fonctionnelle XC actuellement “sur le marché” bien dépasse le cadre de cette thèse (pour une étude plus complète, on peut se référer à chapitre 8 de [Martin \[2004\]](#)). Les calculs pratiques demandent de spécifier une expression pour le potentiel de XC (ou, de l'énergie). La prescription la plus simple pour cela est l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*, LDA) [[Becke, 1988](#); [Kohn and Sham, 1965b](#); [Payne et al., 1992](#)], selon laquelle l'énergie de XC se résume à partir de la densité d'énergie ϵ_{xc} , modulée partout avec la magnitude de la densité elle-même:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

Ceci implique que la densité d'énergie de XC est locale, c'est à dire, elle ne dépend pas de la valeur de densité que dans le même point d'espace où ϵ_{xc} est examinée:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}([n(\mathbf{r})]) = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})). \quad (2.12)$$

Cette approximation apparemment naïve fonctionne très bien dans la pratique, parce que l'énergie XC est, en fait, due à l'interaction purement électrostatique de chaque électron avec un “trou d'échange-corrélation” lui accompagnant, à savoir une déplétion de $n(\mathbf{r})$ dans le voisinage d'un électron donné. En raison d'un caractère cumulant de l'interaction électrostatique, ce n'est pas la forme exacte du trou XC qui est important, mais seulement son profil radial, moyenné par les angles [[Jones and Gunnarsson, 1989](#)].

Le caractère local de ϵ_{xc} permet d'utiliser, comme un système pratique de référence, le fluide électronique homogène, dont les divers valeurs de densité $n(\mathbf{r}) = \text{const}$ ont fourni les résultats des calculs numériques assez précise. Un certain nombre de différents paramétrisations pour $\epsilon_{xc}^{LDA}(n)$ a été proposé.

Traditionnellement, la densité d'énergie locale d'échange-corrélation est paramétrisée en fonction de deux paramètres, r_s (le rayon de sphère qui englobe une charge unitaire), et la polarisation de spin (sans unité) ζ :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \zeta = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n^\uparrow + n^\downarrow}. \quad (2.13)$$

L'énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{xc}(r_s, \zeta) = \epsilon_x + \epsilon_c$, se constitue de la partie échange, provenant de la théorie HF pour un gaz des électrons libres,

$$\epsilon_{xc}(r_s, \zeta) = -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}}}{2r_s}, \quad (2.14)$$

et de la partie corrélation, paramétrisée différemment par les auteurs différents. Comme une règle générale, la paramétrisation par rapport à la polarisation de spin est assumée décrite par la même fonction comme ci-dessus pour l'échange, à savoir,

$$\epsilon_{xc}(r_s, \zeta) = \epsilon_{xc}(r_s, \zeta=0) + [\epsilon_{xc}(r_s, \zeta=1) - \epsilon_{xc}(r_s, \zeta=0)] f(\zeta), \quad (2.15)$$

où $f(\zeta)$ s'appelle la fonction d'interpolation [von Barth and Hedin \[1972\]](#),

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2}. \quad (2.16)$$

Pendant quelques décennies maintenant, la LDA est appliquée pour calculs de structures de bandes et des énergies totales en physique des solides. La LDA fournit des résultats étonnamment bons pour les solides métalliques avec des électrons délocalisés, c'est à dire ceux qui ressemblent au gaz uniforme des électrons (jellium). Dans le même temps, la LDA a révélé des fautes systématiques dans la description des systèmes contenant des électrons localisés et en conséquence, la sous-estimation des distances de liaison et la surestimation des énergies de liaison [[Giannozzi et al., 1991](#)]. Les calculs par LDA, comme une règle, donne des bandes interdites qui sont trop petites. De plus, elle a aussi l'inconvénient d'avoir une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides [[Dal Corso et al., 1996](#)] et des paramètres de maille. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2% par rapport à l'expérience), mais peut devenir importante quand les liaisons de types van der Waals, négligées en LDA, sont mises en jeu.

Pour les systèmes étudiés au cours de cette thèse (les composés ternaire du type CIS et quaternaires du type CZTSe et CZTS), la LDA est une bonne approximation : elle permet de décrire précisément des propriétés comme la distance d'équilibre et d'accéder aux fréquences de vibration avec une erreur acceptable.

Dans l'espoir que la précision des résultats peut être amélioré en sortant hors de l'approximation locale, plusieurs extensions de LDA prenant en compte des gradients de la densité ont été suggérées au fil du temps. Depuis des années 1990, un nombre des expressions utiles ont été finalement mise au point appelées génériquement l'approximation du gradient généralisé (*Gradient Generalized Approximation*, GGA).

Une généralisation au-delà de l'approximation locale peut procéder le long de lignes différentes. Un plan de travail pratique est celle qui inclut le gradient de densité $|\nabla n|$, avec la densité elle-même, comme un argument supplémentaire dans la densité d'énergie XC. D'ailleurs, plusieurs paramétrisations (y compris, optionnellement, également $\nabla^2 n$ et $\nabla n \cdot \nabla |\nabla n|$) ont été proposées [Perdew, 1986; Perdew *et al.*, 1996].

Les approximations de type GGA [Perdew and Wang, 1992; Perdew and Yue, 1986] consistent à écrire

$$E_{xc}^{GGA}([n]) = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

tout en cherchant à garder les propriétés exactes déjà vérifiées par la LDA (en particulier les règles de somme).

Il semble, en moyenne, que la GGA améliore la précision dans la prédiction de la longueur de la liaison à l'équilibre au cours de la LDA. Par ailleurs, dans les calculs de systèmes magnétiques, GGA est parfois crucial, car il peut corriger les prédictions erronées de LDA concernant la stabilité relative des phases magnétiques concurrents.

Dans ce manuscrit, tous les calculs ont été réalisés dans le cadre de la LDA, car les systèmes magnétiques ne sont pas traités, et la précision dans le calcul des paramètres de maille et/ou pulsation des phonons ne semble pas différer beaucoup lorsqu'ils sont calculés par LDA ou GGA. Autrement dit, l'utilisation de l'une ou l'autre des approximations (LDA ou GGA) ne produit aucune différence qualitative concernant les propriétés phonons des motifs de cristal et d'impuretés considérés, le but étant d'étudier la nature des pics et les décalages entre ces derniers et non pas les valeurs absolues des fréquences elles-mêmes. Par conséquent, le choix s'est porté sur l'approximation la plus simple qui consomme le moins de temps de calcul.

Notons que les calculs de premiers principes pour les systèmes (ou problèmes) où excitations électroniques jouent un rôle important, saisissent plus en plus souvent les fonctionnelle XC hybrides [Becke, 1993; Corà *et al.*, 2004]. Ils sont brièvement discutées dans la section 2.7. Car le travail actuel est dédié aux propriétés de l'état fondamental plutôt qu'aux excitations, l'usage des fonctionnelles hybrides n'ont pas jugé nécessaire.

2.4 Les aspects techniques

Une paramétrisation spécifique pour le potentiel XC étant choisie, les équations de KSh (l'équation 2.8), doivent être résolues numériquement. Typiquement, cela se fait en choisissant un système de fonctions de base et l'expansion des orbitales

de KSh sur ce dernier. La diversité des réalisations techniques comporte les cas de fonctions de bases “immobiles” (par exemple, des ondes planes) ainsi que les fonctions liées aux atomes (par exemple, les fonctions de type gaussien, ou les fonctions numériques centrées sur les atomes). En outre, les bases hybrides peuvent être utilisées (numérique au sein des sphères “muffin-tin” centrées sur les atomes, conjuguées en continue aux ondes planes dans l’espace entre les sphères). Une bonne conception générale des différentes techniques avec leurs avantages et leurs inconvénients a été donnée par [Martin \[2004\]](#).

2.4.1 Le code SIESTA

Les calculs pratiques ont été faits dans mon travail en utilisant la méthode SIESTA [[Ordejón *et al.*, 1995, 1996](#); [Sánchez-Portal *et al.*, 1997](#)]. Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [[Artacho *et al.*, 1999](#); [Soler *et al.*, 2002](#)] résout les équations de KSh en utilisant, en tant que fonctions de base, les orbitales numériques centrées sur les atomes et strictement confinées. Cette dernière circonstance permet de réaliser (pour certains groupes des matériaux) un algorithme de solution “ordre N ” [[Bowler and Miyazaki, 2012](#); [Goedecker, 1999](#); [Kohn, 1996](#)], c’est à dire, tel dont la durée de calcul se croise linéairement avec le nombre des électrons N (et pas $\sim N^3$ comme les algorithmes “habituels”). Les résultats de SIESTA sont l’énergie totale et forces sur les atomes, ce qui permet d’effectuer les relaxations structurales, ou d’exprimer les constantes de force pour le calcul des vibrations. Une extension de code, TRANSIESTA, permet de calculer aussi le transport électronique. Par la suite, je ne discute que quelques détails de la réalisation technique de SIESTA.

Il y a certaines caractéristiques dans mise en œuvre technique dont la combinaison est probablement unique pour le code SIESTA.

1. Les fonctions de base utilisés sont les fonctions numériques centrées sur les atomes (digitalisées sur le mesh radial) qui sont strictement confinées, alors égaux à zéro au-delà de la certaine distance. Le confinement est forcé en plaçant un atome en question, isolé, dans un puits de potentiel avec la paroi infinie; les solutions des équations KSh d’en résultants servent comme fonctions de base associées au cet atome-là.

La partie angulaire de la fonction de base est décrite par les harmoniques sphériques comme dans plusieurs autres méthodes, avec une seule précision à faire que les combinaisons réelles de Y_l^m sont effectivement utilisées. Une fonction de KSh s’écrit alors comme suit :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_p C_i^p \chi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\alpha \\ (\text{atome})}} \sum_{l,m} Y_l^m(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha}) \sum_{\zeta} C_{i,l}^{\alpha\zeta m} R_l^\zeta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \quad (2.18)$$

Dans la formule ci-dessus, chaque orbital de KSh $\varphi_i(\mathbf{r})$ est d'abord décomposée sur des fonctions de base $\chi_p(r)$ définies d'une manière générale. La deuxième expansion indique que, spécifiquement pour des fonctions de base centrées sur les atomes, l'indice “ p ” comprend l'indice de site α . De plus, cette deuxième expansion indique aussi une combinaison particulière (l, m) pour l'harmonique sphérique centré dans le site d'atome R_α , et optionnellement, un certain nombre de fonctions radiales différentes pour un moment orbital donné, qui sont désignés comme “zeta”, ζ . Cette dernière option permet de combiner des fonctions de base ayant la localisation spatiale différente, afin de pouvoir mieux représenter la forme radiale des “vraies” fonctions de KSh autour d'un atome donné. La notation “zeta” vient historiquement de la chimie quantique et se réfère aux exposants $\chi(r) \sim e^{-\zeta r}$ qui tombent à zéro loin de l'atome au taux différent.

2. Le nombre plus élevé de “zeta”, améliore la liberté variationnelle de l'ensemble de base et, par conséquent, permet de retrouver une “meilleure” solution. L'expérience accumulée par les calculs SIESTA sur différents systèmes [Junquera *et al.*, 2001] recommande d'utiliser, au moins, la base “double zeta” avec des “orbitales de polarisation”. Ces dernières, pour un l donné, sont des fonctions supplémentaires de la symétrie $(l + 1)$, créées en perturbant les fonctions originales (l -symétrie) par un champ électrique axial. Cette technique vient aussi de la chimie quantique et permet d'augmenter encore la liberté variationnelle de l'ensemble de base “dans le sens physiquement utile”.

Le système d'équations de KSh (Eq 2.8) qui définit les orbitales recherchées φ_i est alors transformé vers un système algébrique sur les coefficients de décomposition des φ_i en fonctions de base fixées $\chi_p(\mathbf{r})$, selon de l'équation (2.18). Notamment une multiplication avec une fonction quelconque de base, $\chi_q(\mathbf{r})$ (présupposé réel, comme c'est le cas en SIESTA), suivi par une intégration sur tous l'espace, rend:

$$\sum_p C_i^p \left[\int \chi_q(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \epsilon_i \int \chi_q(\mathbf{r}) \chi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0, \quad (2.19)$$

Dans cette équation, $\hat{H}$ représente l'Hamiltonien à “un électron”, c'est à dire l'opérateur dans la partie gauche de l'équation de KSh (équation 2.8), y compris le terme d'énergie cinétique, le potentiel Hartree électrostatique et le potentiel d'échange-corrélation. La solution des équations de KSh devient alors un problème de la diagonalisation de matrice, plus précisément, un problème des valeurs propres généralisé, car les valeurs propres ϵ_i en figurent multipliées par les éléments de matrice de recouvrement des fonctions de base, $S_{qp} = \int \chi_q(\mathbf{r}) \chi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Les autres éléments de la matrice figurant dans le problème aux valeurs propres sont celles de l'Hamiltonien,

$$H_{qp} = \int \chi_q(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + u(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \chi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

L'évaluation de ces éléments de la matrice est une partie importante de la réalisation mathématique de SIESTA. On se sert du fait que toutes les fonctions de base sont strictement confiné. Les détails techniques sont décrits par [Soler *et al.* \[2002\]](#). Les procédures de la diagonalisation sont standard et existent sous une forme différente dans divers bibliothèques d'algèbre linéaire. La taille de la matrice à diagonaliser dépend du nombre d'atomes dans un système (par exemple, une maille unité) et de nombre de fonctions de base inclus pour chaque atome.

Puisque la solution des équations de KSh procède de manière itérative, certaines informations (soit la densité de charge, soit potentiel) doivent être passé d'une itération à la suivante, stockée temporairement si nécessaire, et vérifié pour l'auto-consistance (quand les itérations s'arrêtent). Dans SIESTA, cette information est transmise via la densité de charge (résolu en deux composantes de spin, si le système sous traitement est magnétique):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{i \\ (\text{occupées})}} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{pq} \underbrace{\left[\sum_{\substack{i \\ (\text{occupées})}} C_{\alpha q}^* C_{\alpha q} \right]}_{D_{pq}} \chi_q(\mathbf{r}) \chi_p(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Selon la formule ci-dessus, la densité de charge peut être récupéré en tout point de l'espace, sitôt la matrice de densité D_{pq} est connue. A partir de $n(\mathbf{r})$, les potentiels Coulomb et d'échange-corrélation peuvent être récupérés immédiatement, et les caractéristiques électroniques d'en résultants peuvent être exprimées. La matrice de densité convergée est donc la propriété qui doit être sauvegardée, lorsque la convergence est atteinte.

3. Le code SIESTA utilise des pseudopotentiels (PP), et, par conséquent, les fonctions de KSh recherchées sont, en fait, des pseudo-fonctions. La technique du PP [[Kleinman and Bylander, 1982](#); [Phillips and Kleinman, 1959](#); [Pickett, 1989](#)] assez bien connu permet de se débarrasser de fortes fluctuations spatiales qui caractérisent les états "cœur", c'est à dire, les états atomiques intérieures profondes. Ces derniers sont effectivement retiré du calcul, de sorte que seuls les états extérieurs, qui sont responsables pour la liaison chimique, soient explicitement présents. Cependant, ces états extérieurs (valence) apparaissent en fait comme des pseudo-fonctions: leur forme générale est "bonne" pour décrire l'interaction chimique à l'extérieur d'un atome, mais ils ont le nombre incorrect de nœuds à l'intérieur de l'atome; plus précisément, ils n'ont pas de nœud. On attend que les énergies de pseudo-fonctions soient ainsi "bonnes" (au moins approximativement) que les énergies des "vrais" états, et remplacent ces dernières dans le calcul. Les PPs utilisés dans SIESTA sont les potentiels à "norme conservée" [[Hamann *et al.*, 1979](#)], qui signifie que la charge "portée" par chaque pseudo-fonction (dans un

atome isolé) doit être le même que pour la vraie fonction d’onde, avec le nombre correct de nœuds.

Récapitulons que la méthode SIESTA utilise les bases centrées sur les atomes. L’avantage essentiel de telles bases est leur efficacité (moins d’orbitales sont nécessaires par atome pour une précision similaire). L’autre avantage est que les bases sont complètement flexibles, l’utilisateur est libre d’introduire les bases atomiques qu’il souhaite, les seuls facteurs limitants étant: i) que les fonctions doivent être de type atomique (fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques), et ii) que chaque orbitale devient strictement nulle à partir d’un certain rayon de coupure choisi par l’utilisateur. Par contre, leur inconvénient principal est le manque de systématique vers la convergence optimale, un problème qui préoccupe les chimistes quantiques de longue date [Huzinaga *et al.*, 1984].

Dans le contexte de SIESTA, l’utilisation de pseudopotentiels impose des orbitales de base adaptés à ces derniers. Typiquement, les orbitales pseudo-atomiques (*Pseudoatomic orbitals*, PAOs) sont utilisées, à savoir, la solution DFT de l’atome avec le pseudopotentiel. Les PAOs sont confinées par la force de leur placement dans le puits potentiel sphérique [Sankey and Niklewski, 1989]. Le seul paramètre ajustable pour chaque PAO, le rayon de puits potentiel infiniment profond, est exprimé en SIESTA via le décalage de l’énergie de PAO induit par le confinement: dès que le rayon de confinement réduit, l’énergie s’augmente. Il est approprié de gérer le degré de localisation de toutes PAOs dans le système au même temps de la façon équilibrée, par le biais du décalage commun, ΔE_{PAO} .

On peut noter que les procédures décrites précédemment génèrent l’ensemble de base minimales “single- ζ ” (SZ) raisonnables, appropriées pour les simulations semi-quantitatifs. De plus, “double- ζ plus polarisation” (DZP) donne des résultats à haute qualité pour la plupart des systèmes étudiés. La configuration standard de SIESTA est une base de type DZP, car elle offre typiquement un bon compromis entre la précision des résultats et un coût de calcul [Soler *et al.*, 2002]. L’efficacité de divers “paquets” des fonctions de base a été analysée par Junquera *et al.* [2001], qui ont comparé la précision des certaines bases comme SZ, DZP avec le calcul utilisant les fonctions de base du type ondes planes.

Toutes les fonctions de base utilisées pour les systèmes étudiés dans cette thèse sont du type DZP ; c’est l’orbitale la plus haute/ diffuse qui est “complétée” par les orbitales de polarisation. Les fonctions de base pour les éléments figurant dans le travail actuel sont Cu3d4s (+P); Zn3d4s (+P); Sn5p5s (+P); Se4s4p (+P). Le choix du paramètre de confinement $\Delta E_{PAO} = 15$ mRy a résulté en valeurs de confinement radiale: 6.57 Bohr (Cu); 6.04 (Zn); 7.12 (Sn); 5.60 Bohr (Se).

2.4.2 Les pseudopotentiels

Le but de l'approche du pseudopotentiels (PP) est d'éliminer, dans le calcul, les états électroniques ainsi profondes qu'ils ne participent pas à la liaison chimiques. Tels états sont appelés "les états de cœur", à la différence des "états de valence". L'approche de PP est l'opposé de l'approche "tous électrons", dans laquelle les électrons de cœur figurent explicitement dans les équations de KSh. Pour le prix d'une certaine perte en précision, qui dans plusieurs situations est jugée acceptable, le calcul devient plus compact et plus vite.

La suppression des états de cœur est organisée de la telle façon que les énergies relatives des états de valence et la forme spéciale de ces dernières, au moins à l'extérieur d'un atome, ne changeraient "beaucoup" par rapport de la "vraie" situation, alors le cas de "tous électrons". La différence inévitable entre les fonctions pseudo et les "vraies" fonctions est que ces dernières fluctuent proche de cœur de chaque atome: la fonction atomique (nl) a $(n + l - 1)$ nœuds, tandis que les fonctions pseudo sont sans nœuds.

Le PP est construit pour chaque atome séparément avant de lancer le calcul sur un composé. Il y a une certaine diversité des "protocoles" techniques de leur construction, voir [Pickett \[1989\]](#) pour la revue. Les PP utilisés dans ce travail sont construits d'après [Troullier and Martins \[1991\]](#).

Les paramètres (à choisir par l'utilisateur) qui figurent d'une façon à l'autre lors de la génération d'un PP sont les suivants.

1. La configuration électronique, alors le nombre d'électrons pour les états valence s, p, d, f . Cette configuration doit être représentative d'un système en question.

Notons que le choix de la configuration atomique pour le PP n'a rien à voir avec le calcul à faire pour un système de charge, ou avec l'application de certaines charges sur les atomes dans le système à l'étude. La distribution de la densité électronique entre les atomes sortira du calcul structure de bande, par lui-même, alors que la charge différente de la génération PP donnera seulement un PP un peu différent.

2. Le rayon pseudoization r_c , défini dans chaque canal l séparément, alors le rayon au-delà duquel le PP est égal au véritable potentiel, et la fonction pseudo-onde correspond à la véritable fonction ("tous électrons"¹). À l'intérieur de cette distance de coupure, les deux fonctions diffèrent (car ils ont un nombre différent de nœuds), et seulement leurs intégrales radiales doivent correspondre.

Cette condition courante qui simplifie beaucoup de calculs s'appelle la con-

¹dans un sens que cela vient d'un calcul d'un atome avec tous ses électrons, à partir $1s$ vers le haut. Mais ce n'est bien sûr toujours une fonction d'onde à une particule, que de l'équation de KSh, et en aucun cas une fonction d'onde à plusieurs particules. - Juste pour éviter une confusion possible.

servation de norme,¹ alors

$$\int_0^\infty \varphi_{\text{pseudo}}(r) r^2 dr = \int_0^\infty \varphi_{\text{tous-électrons}}(r) r^2 dr, \quad (2.22)$$

Le choix de ces paramètres est parfois difficile à formaliser, car plusieurs critères doivent être satisfaits en même temps: les énergies de KSh des différents états de valence, calculées avec le PP, doivent bien correspondre aux énergies de référence de vrais états de KSh (dans un atome isolé, pris dans une configuration de charge donnée), et une telle correspondance doit tenir pour un nombre suffisamment “représentatif” de différentes configurations de charge. La “configuration de charge” ci-dessus signifie un certain placement d’électrons sur des couches (n, l) dans un atome donné, par exemple, $\text{Cu} 4s^1 4p^0 3d^{10} 4f^0$; $\text{In} 5s^2 5p^1 5d^0 4f^0$; $\text{Se} 4s^2 4p^4 4d^0 4f^0$ pour les composants du CIS. Au cours de tests de potentiel, on devrait explorer que les résultats soient “bons” pour un certain nombre de configurations “significatives” pour un composé en question, c’est à dire, en tenant compte comment les électrons pourraient être promus d’une couche vers l’autre en raison de la liaison chimique établie. Les PP utilisés dans le travail présent n’étaient pas réglés par moi; certains d’entre eux ont été suggérées à la page web [www01](#), et d’autres sont optimisés par A.Postnikov.

2.4.3 k-sommation dans l’espace réciproque

Puisque les calculs dans le travail actuel ont été fait pour les systèmes cristallins et alors périodiques, la résolution itérative des équation KSh inclut, sur chaque itération de la boucle auto-cohérente, une intégration sur la ZB dans l’espace réciproque. Cette opération est commune pour tous les codes de calcul DFT ciblés sur les objets périodiques, quelles que soient les fonctions de base et des pseudopotentiels utilisés. Une petite particularité du code SIESTA, c’est qu’il utilise la sommation discrète sur les points $\mathbf{k}$ dans le formalisme de [Monkhorst and Pack \[1976\]](#), comme suit :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\text{ZB}} d\mathbf{k} \cdots \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} \cdots, \quad (2.23)$$

où Ω est le volume de la maille primitive dans l’espace directe.

La propriété “fondamentale” qui sort du calcul DFT et est passée à l’itération suivante de la boucle auto-cohérente, c’est la densité spatiale de charge électronique.

¹Une déviation importante du principe de la conservation de norme est la construction du pseudopotentiel “ultrasoft” d’après [Vanderbilt \[1990\]](#).

La sommation par la ZB la rend comme suit :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{i \\ (\text{occupées})}} |\varphi_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.24)$$

où i est l'index de bande et $\varphi_{\mathbf{k},i}$ sont des vecteurs propres correspondantes aux valeurs propres $\epsilon_i(\mathbf{k})$; de plus, la somme est prise par les états $i, \mathbf{k}$ occupés. Notons que l'échantillonnage d'après [Monkhorst and Pack \[1976\]](#) se base sur les idées de [Baldereschi \[1973\]](#) et [Chadi and Cohen \[1973\]](#); il retient les valeurs de $\mathbf{k} = \alpha_1 \mathbf{b}_1 + \alpha_2 \mathbf{b}_2 + \alpha_3 \mathbf{b}_3$ obtenues par les subdivision soit entières, $\alpha_i = (0, 1, 2, \dots, N_i - 1)/N_i$ soit demi-entières, $\alpha_i = (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, N_i - \frac{1}{2})/N_i$ (grille déplacée) le long de chaque vecteur de maille réciproque, $\mathbf{b}_i$. La prise en compte des dégénérescences des points $\mathbf{k}$ (dues à la symétrie cristalline) peut réduire le nombre de termes dans la somme en $\mathbf{k}$ dans l'équation (2.24), en ajoutant le vecteur de dégénérescence.

Dans le code SIESTA, aucuns considérations de symétrie pour les énergies de bandes dans la ZB ne sont pas prise en compte, sauf la symétrie de l'inversion du temps,

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}). \quad (2.25)$$

La précision de sommation $\mathbf{k}$ est contrôlée en traçant les résultats calculés (l'énergie totale, ou quelle que soit la propriété ciblée), en fonction de la densité de la grille des point $\mathbf{k}$. Cette dernière est donnée par le choix des nombres de trois subdivisions le long de trois vecteurs de la maille réciproque. Autrement, la densité des point $\mathbf{k}$ peut être fixée par un seul paramètre, "`kgrid_cutoff`", un rayon d'une sphère dans l'espace réel qui définit une distance de référence par inversion vers l'espace réciproque, comme expliqué par [Moreno and Soler \[1992\]](#). Cette façon de définir la densité de la grille $\mathbf{k}$ automatiquement prend en compte le fait qu'une maille primitive élargie correspond à une ZB plus petite et par conséquent le nombre de subdivisions $\{N_1, N_2, N_3\}$ peut être réduite, en assurant la même densité des points $\mathbf{k}$. Dans les calculs du travail actuel, la valeur du `kgrid_cutoff`=8 Å a été trouvé suffisant pour assurer la convergence des résultats vis-à-vis l'augmentation de la densité de la grille $\mathbf{k}$.

2.4.4 L'échantillonnage de l'espace réel : MeshCutoff

Encore une autre spécificité de SIESTA est la façon de réaliser l'intégration de la densité de charge dans l'espace réel, c'est qui est, par exemple, nécessaire afin de résoudre l'équation de Poisson et obtenir le potentiel.

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \frac{-4\pi\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0}, \quad (2.26)$$

En effet, l'équation de Poisson fait partie de la boucle d'auto-corrélation qui est liée à l'équation de KSh. Parce que le SIESTA est un code périodique, dans lequel la maille cristalline se répète indéfiniment dans toutes les directions, une solution particulièrement efficace de l'équation (2.26) est obtenue par la transformation de l'espace $\mathbf{k}$ en utilisant la transformation de Fourier rapide (*fast Fourier transform*, FFT).

Cela se fait par FFT, avec la discrétisation des propriétés dépendantes de coordonnée r (par exemple, les fonctions centrées sur l'atome) sur une grille (*grid*) régulière. La grille est réalisée en divisant les bords de la maille primitive dans environ la même manière comme la maille unitaire réciproque est divisée pour la réalisation de la sommation de $\mathbf{k}$. Les détails sont donnés dans la Sec.6 du papier base de SIESTA [Soler *et al.*, 2002].

La finesse de la grille en espace réel est contrôlée par un seul paramètre, “MeshCutoff”, mesuré en unités de longueur réciproque (en fait, dans les unités de l'énergie $=\hbar\mathbf{k}$), de manière similaire à la façon dont “kgrid_cutoff” est mesuré en unités de longueur de l'espace directe. Cette définition totalement symétrique de la densité du mesh quelle que soit l'espace en donnant un rayon de coupure dans l'espace réciproque correspondante est une caractéristique intéressante du code SIESTA. Évidemment, le plus grand rayon de coupure aboutit à une grille plus dense dans son espace réciproque. Les détails sont donnés par Moreno and Soler [1992].

Ayant un effet presque négligeable sur la structure de bandes, le paramètre MeshCutoff affecte fortement l'énergie totale et surtout les forces. Afin de vérifier que les forces sont bien “stables”, pour chaque nouveau système (nouveau PPs ou fonctions de base, modification des liaisons chimiques) il faut faire un test crucial expliqué dans la sous-section suivante.

2.4.5 Précision numérique et tests de convergence

Les équations de KSh, qui deviennent approximative lorsqu'un modèle pratique spécifique pour le potentiel XC est adoptée, perdent encore inévitablement la précision suivant la façon de leur mise en œuvre numérique. Les propriétés résultants d'un calcul doivent être obtenus avec la précision finie, justifiée par la physique du problème à attaquer. Ceci signifie que les différentes tâches demandent de différents niveaux de précision, alors il faut effectuer les tests correspondants.

Les résultats de calcul obtenus dans le travail actuel sont les structures cristallines à l'équilibre (les constantes de réseau, les distances inter-atomiques) et les modes de vibration de réseau. Ces propriétés doivent être obtenues avec la précision suffisante pour permettre une comparaison raisonnable avec l'expérience, ou pour faire clairement la séparation entre les différentes phases. Cela signifie

que la position du minimum dans les courbes totales d'énergie (en fonction des déplacements d'atomes) doit être stable, à titre indicatif, au sein de ~ 0.01 Å, et les fréquences des phonons, dérivées des courbures des formes d'énergie totale en fonction des déplacements atomiques, soient stables au sein de ~ 10 cm⁻¹. La précision numérique plus élevée n'est pas vraiment utile.¹

Dans SIESTA, les sources principales de l'imprécision numérique, mis à part des problèmes de base de DFT (le choix du potentiel XC), sont *i*) la construction de pseudopotentiels, *ii*) le choix des fonctions de base, *iii*) la finesse de la **k**-grid pour la sommation dans l'espace réciproque, et *iv*) la finesse de la grille de l'espace réel pour la transformation de Fourier de la densité de charge.

L'optimisation des PPs a été faite hors du travail actuel. Le choix de la base était assez standard et, d'après l'expérience de nombreux calculs précédents avec SIESTA, largement suffisante [Junquera *et al.*, 2001]. Les deux derniers items, au contraire, étaient soumis des analyses attentives. En effet, la précision de chaque de ces deux facteurs est contrôlée par un seul paramètre. La convergence des résultats en fonction de ces paramètres correspondants est discuté ci-dessus.

Pour la grille de **k**, le paramètre en question était `kgrid_cutoff`. Comme cela a été expliqué précédemment, elle est mesurée en Å, et sa valeur plus grande correspond à la maille plus dense (et éventuellement “homogène”) donné par les divisions le long des trois vecteurs de la maille unitaire réciproque. Les résultats de ces tests sont présentés dans la Figure 2.2 pour la structure CZTSe de type kesterite.

Les calculs ont été faits pour les deux volumes d'essai, correspondants aux paramètres de maille $a = 5.68$ Å et 5.763 Å, et $c = 2a$ dans chaque cas. La valeur initiale de `kgrid_cutoff` permet d'abord exprimer formellement les nombres de subdivision le long de trois vecteurs réciproques ; ces nombres sont ensuite augmenté jusqu'aux les valeurs entières le plus proches, et finalement la valeur “effective” de `kgrid_cutoff` est communiquée. La Figure 2.2 montre les énergies totales pour une série de `kgrid_cutoff` “résultants”; pour chaque point les nombres de subdivisions sont indiquées. On note que la valeur absolue de l'énergie totales (dans l'échelles de la Fig.2.2) ne stabilise bien qu'à partir de `kgrid_cutoff` ~ 20 Å. Par contre, la différence entre les énergies correspondantes aux deux volumes devient presque constante (à 0.5 meV près) déjà à partir de `kgrid_cutoff` = 14 Å. Cette valeur de `kgrid_cutoff` a alors été utilisée dans tous les calculs suivants.

Le paramètre “MeshCutoff” est connu de ne pas avoir un effet ainsi prononcé sur la courbe d'énergie/volume, que sur la force induite sur les atomes individuels.

¹Une précision élevée est parfois demandée, par exemple, afin de comparer deux structures cristallines compétitifs dont les courbes d'énergie/volume sont très proches, mais ce n'est pas le cas dans le travail actuel.

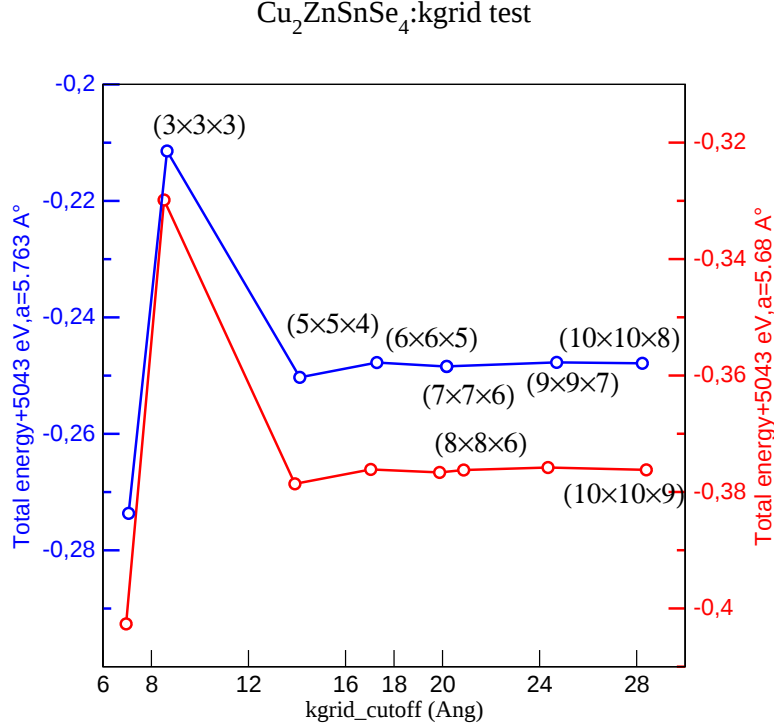


Figure 2.2: Énergies totales calculées pour les deux volumes de maille primitive, pour différentes valeurs de paramètre `kgrid_cutoff`. Les divisions actuelles de `k`-mesh le long des vecteurs réciproques sont indiquées. Le choix des divisions $(5 \times 5 \times 4)$ stabilise suffisamment les différences d’énergie et est acceptée pour les calculs.

Un “`MeshCutoff`” insuffisant se manifeste à la façon suivante: la somme des forces sur tous les atomes dans le système, qui physiquement doit être zéro le long de chaque direction cartésienne (x, y, z) , en fait fluctue autour de zéro, lorsque tous les atomes sont décalés rigidement le long de n’importe quelle direction dans l’espace. Ce comportement fortuit est connu dans le jargon de SIESTA comme “l’effet de la boîte d’œufs” (*eggbox effect*). La période spatiale de telle fluctuations est égal à celui de la grille choisie en espace réel, c’est à dire, à peu près paramètre de réseau (ordre de certains Å) divisé par “nombre de divisions” (de l’ordre de $\sim 10^1 - 10^2$). Lorsque le paramètre “`MeshCutoff`” augmente, le nombre de subdivisions augmente aussi, alors les fluctuations de forces deviennent plus courtes et supprimées en amplitude. Une “règle de pouce” pour le calcul de phonons dit que l’amplitude de fluctuations de la force résiduelle (sommé sur tous les atomes) devrait rester inférieur de ~ 0.1 eV/ Å.

Avant tout calcul des phonons, il faut trouver la structure d’équilibre, qui correspond au minimum de l’énergie totale en fonction des coordonnées atomiques. Lorsqu’on fait la relaxation vers l’équilibre, le code fait usage de forces induites

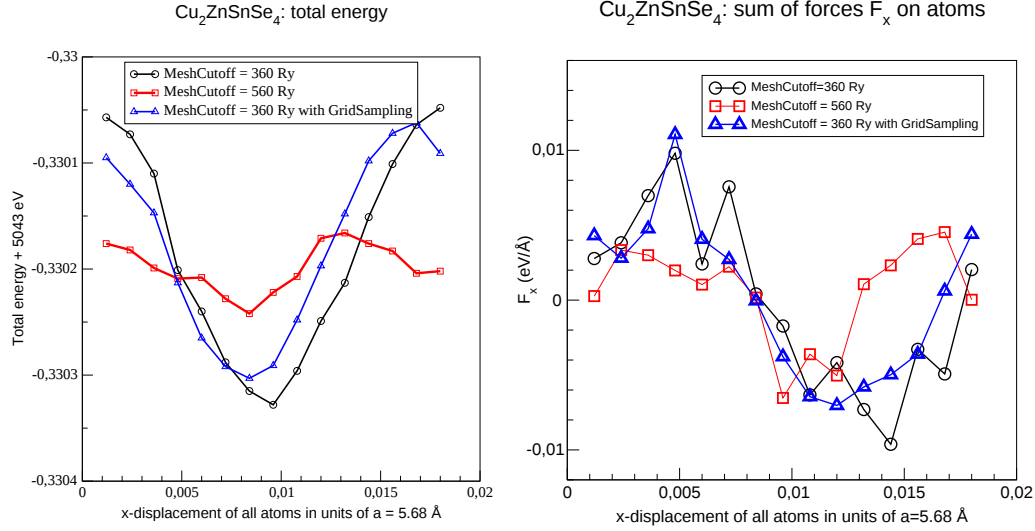


Figure 2.3: Variations de l'énergie totale (à gauche) et la somme des forces le long de $[100]$ sur tous les atomes (à droite) en fonction du déplacement uniforme de tous les atomes dans la maille primitive de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$, avec la constante de réseau de $5.68 \text{ \AA}$, pour différentes valeurs du paramètre de maille de coupure (**MeshCutoff**).

sur les atomes. Par conséquent, pour effectuer la relaxation, ainsi que pour le calcul ultérieur de phonons, il faut trouver une valeur suffisante de **MeshCutoff**.

Un exemple où l'énergie totale et la somme des forces le long d'une direction cartésienne, $F_x = \sum(\text{atomes}) F_x(\text{atomes})$, sont tracées en fonction de déplacement uniforme de l'ensemble des atomes, est illustré dans la Figure 2.3, pour le cristal de CZTSe-kesterite. Les deux valeurs de **MeshCutoff**, 360 Ry et 560 Ry, résultent en les nombres de subdivisions, le long de paramètre de maille $a=5.68 \text{ \AA}$, $N_{\text{mesh}}=60$ et 80, respectivement. En plus, encore un résultat de l'inspection de "l'effet de la boîte d'œufs" (*eggbox effect*) est montré qui correspond au régime spécial "**GridCellSampling**". Sous ce régime-la, la valeur de densité $n(\mathbf{r})$ n'est pas simplement pris en compte sur chaque pas de la grille, $(a/N_{\text{mesh}}) \cdot i$, $i = 1, \dots, N_{\text{mesh}}$, mais en effet résulte de l'extraction de la valeur moyenne parmi quelques points de référence à l'intérieur d'une micro-cellule de la grille. Cette option permet encore supprimer les fluctuations.

On voit dans la Fig.2.3 que, pour **MeshCutoff**= 360 Ry avec **Grid-cell-sampling**, les fluctuations de force résiduelle restent dans l'intervalle $\pm 0.01 \text{ eV/\AA}$, bien plus étroit que la "limite de tolérance" basée sur l'expérience des calculs de phonons. On a juré dangereux de choisir la valeur de **MeshCutoff** plus basse, ce qui résulterait en caractérisation trop rude de la densité comme une fonction spatiale.

2.5 Optimisation de la structure et phonons

Les calculs effectués dans ce travail se portent sur la structure cristalline à l'équilibre et les vibrations du réseau. Pratiquement, ceci est réalisé en une série de calculs dans lesquels, en plus d'énergies de KSh et de l'énergie totale, les forces induites sur chaque atome sont disponibles. Deux options sont prévues dans SIESTA qui permettent d'organiser des calculs selon les besoins actuels:

1. La minimisation de l'énergie totale en fonction des positions atomiques et réalisée en utilisant l'algorithme de gradient conjugué [Payne *et al.*, 1992; Press *et al.*, 1989]. Cette tentative est facilitée lorsque les gradients sont directement disponibles dans le calcul, alors les forces

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial X_i^\alpha}, \quad (2.27)$$

où α est l'indice d'atome et $i = (x, y, z)$ est la coordonnée cartésienne.

On ajoute que le code SIESTA procède au calcul systématique des forces atomiques et du tenseur des contraintes, ce qui permet une relaxation simultanée des coordonnées atomiques et de la forme et taille de la cellule (relaxation complète). Nous verrons prochainement que la relaxation structurale joue un rôle essentiel dans le comportement des phonons.

2. L'accumulation des constantes de force est réalisé en qu'on déplace consécutivement atome par atome en trois directions cartésiennes, prises en deux sens positif et négatif (+/-), par une petite distance d'essai, Δ , à partir de leurs positions d'équilibre. Ceci permet ensuite d'estimer les constantes de force

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta}, \quad (2.28)$$

en termes de déplacements finis:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = -\frac{\partial F_i^\alpha}{\partial X_j^\beta} = -\left[\frac{F_i^\alpha(X_j^\beta + \Delta) - F_i^\alpha(X_j^\beta - \Delta)}{2\Delta} \right]. \quad (2.29)$$

Pour ces deux procédures, un calcul premiers principes de forces est essentielle. Il est facile de montrer que la force (2.27), ou, dans un cadre plus générale, la dérivée de l'énergie totale en un paramètre quelconque λ , peut être exprimée comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | H | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | H | \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \right\rangle + E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Le dernier terme est évidemment zéro si nous utilisons la “vraie” ou “exacte” fonction d’onde, dont la norme ne dépend pas de λ ; la relation résultante

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.31)$$

est connu comme le théorème de Hellmann-Feynman.

Dans les calculs pratiques par de nombreuses méthodes premiers principes, y compris le SIESTA, l’expression fermée pour $\frac{\partial H}{\partial X_i^\alpha}$, et les éléments de matrice correspondants (équation 2.31) sont, au moins en principe, disponibles, ce qui donne les forces de Hellmann-Feynman. Le problème est que le second terme, $\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle$, dans les calculs pratiques, lorsque la fonction d’onde est exprimée par décomposition sur système fini de fonctions de base, n’est pas *a priori* zéro. Si la perturbation de λ ci-dessus est spécifiquement le déplacement d’un atome, nous notons que $\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle$ est néanmoins zéro si le système de base ne change pas avec le mouvement des atomes. Un exemple de tel système est celui des ondes planes $e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ ($\mathbf{G}$: vecteurs du réseau réciproque). Au contraire, si les fonctions de base sont centrés sur les atomes, comme c’est le cas dans le code SIESTA (et de nombreux autres codes), le théorème de Hellmann-Feynman n’exprime plus les forces avec précision, et les corrections doivent être incluses, connu sous le nom de “force Pulay”.

Il y a d’autres aspects du calcul des forces spécifiques pour le SIESTA (par exemple, liés à l’utilisation de pseudopotentiels). Ils sont documentés dans la Sec.11 du papier basique de SIESTA [Soler *et al.*, 2002]. Du le point de vue de l’utilisateur, toutes les contributions aux forces sont programmés aux mêmes lieux du code et en parallèle avec chaque contribution à l’énergie totale de KSh. Dans ce sens, les forces dans le SIESTA sont les dérivées “exactes” de l’énergie totale. Cependant, elles sont soumis à toutes limitations numériques à partir de lesquelles le E_{tot} peut subir, par exemple, en fonction de paramètres tels que “**kgrid_cutoff**” ou le “**MeshCutoff**” discutés ci-dessus. En fait, la convergence des forces en fonction de ces paramètres est beaucoup plus délicate que la convergence de l’énergie totale, et doit être attentivement testée.

Différemment des forces, les constantes de force (l’équation 2.28) ne sont pas “exactes” dans le sens qu’ils ne sont pas analytiquement exprimés, mais suivent de la différentiation numérique. Le seul paramètre important ici, c’est la magnitude de déplacement d’essai, Δ ; il peut être choisi en toute sécurité au sein d’assez grandes limites. Il faut tenir en compte que le Δ trop grande “contamine” le résultat avec des contributions d’ordres supérieurs à 2 des dérivés de l’énergie, tandis que le Δ trop petit peut conduire à l’instabilité numérique du type zéro/zéro en raison de la division de deux très petits nombres. Dans le calcul pratique, la valeur $\Delta = 0.04$ Bohr a été utilisé partout. Les résultats (fréquences des phonons) ne dépendent pas beaucoup sur cette valeur. Cependant, pour cer-

tains modes de phonons calculés, l'effet de Δ sur la fréquence résultante peut être plus importante que pour d'autres, et c'est une indication que ces modes ont une contribution anharmonique plus grande.

2.5.1 Phonons

La connaissance des constantes de force permet de calculer le spectre de vibrations couplés du réseau, à savoir, des phonons. Les phonons sont des quanta de vibrations du réseau et donc quasi-particules, caractérisées par l'énergie $\hbar\omega$ et vecteur d'onde $\mathbf{q}$. Cependant, le calcul de leur spectre, ou relation de dispersion $\omega(\mathbf{q})$, peut se dérouler sur une base totalement classique, par la force de l'approximation de Born-Oppenheimer. La composition et la solution du système d'équations couplées du mouvement seront décrites à la section 2.5.2.

Une fois le spectre de phonons est obtenue, il peut être utilisé pour expliquer une grande variété des propriétés, y compris celles dépendantes de température. Les phonons jouent un rôle important en phénomènes comme l'absorption infrarouge, la diffusion Raman, les fonctions thermodynamiques, les transitions de phase et les réactions chimiques. Une compréhension profonde du comportement des phonons, en particulier celle d'un des nouveaux matériaux, est une condition nécessaire pour les futurs développements technologiques.

Les effets de la température sur les propriétés des solides peuvent être, en première approximation, pris en compte sur la base du spectre de phonons. Les modes de phonons différents sont "activés" selon les statistiques de Bose-Einstein. A une température proche de l'ambiante, cet effet est de loin plus fort que tous les effets de la température sur la structure électronique, décrit par les statistique de Fermi-Dirac.

Le point de départ de la plupart des calculs premiers principes de phonons est l'évaluation des constantes de force, l'équation (2.28). Le plupart des calculs pratiques, aussi ceux dans le travail actuel, sont effectués dans l'approximation harmonique, qui consiste à négliger des termes dans l'expansion de l'énergie totale sur les déplacements individuels au-delà du second ordre:

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{\alpha, i} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial X_i^\alpha}}_{-F_i; = 0 \text{ à l'équilibre}} X_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta}}_{\text{constantes de force, } \Phi_{ij}^{\alpha\beta}} X_i^\alpha X_j^\beta. \quad (2.32)$$

Cela conduit à un problème d'oscillateurs harmoniques couplés, dont la solution est une superposition de modes de phonons indépendants. L'observation essentielle est que les oscillateurs correspondants ne sont pas associés à des atomes

individuels. Chaque mode est du caractère mixte, contenant, en principe, des contributions de tous les atomes. Ces contributions sont exprimées par les vecteurs propres de chaque mode de vibration.

2.5.2 Équation du mouvement

L'évolution en fonction de temps des déplacements atomiques, mesurés par rapport à leur positions d'équilibre, est donné par l'équation de Newton,

$$M_\alpha \frac{d^2 X_i^\alpha}{dt^2} = F_i^\alpha = - \sum_{\beta j} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} X_j^\beta. \quad (2.33)$$

L'équation ci-dessus est celle de la vibration harmonique, dont la solution générale est

$$X_i^\alpha = A_i^\alpha e^{i(\omega t + \delta_i^\alpha)}, \quad (2.34)$$

où le vecteur propre A_i^α exprime la contribution relative de chaque atome pour la vibration collective donnée, et δ_i^α prend en compte que les différents atomes ne bougent pas nécessairement en phase. Dans un cristal périodique, où les conditions aux limites de Born-von Kármán sont imposées sur un cristal, la phase est donnée par le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ du mode de vibration du réseau en question, multiplié par le vecteur du réseau de la maille primitive à laquelle l'atome appartient.

La numérotation des atomes $\alpha = 1, \dots, N$ est désormais confiné à une seule maille primitive. Il y a $3N$ modes de vibration pour un vecteur d'onde $\mathbf{q}$ donnée, et il y a autant de différents vecteurs $\mathbf{q}$ dans la zone de Brillouin (ZB) qu'il y a de mailles dans le cristal périodique. La transformation de Fourier des constantes de force permet de découpler $3 \times [\text{nombre d'atomes dans le cristal}]$ équations du type (2.33) en des systèmes indépendants de $3 \times [\text{nombre d'atomes par maille}]$ équations pour chaque valeur de $\mathbf{q}$. Les formules précédentes sont modifiés de la manière suivante. Lorsque la numérotation des atomes est confinée à la maille primitive donnée, il faut spécifier le vecteur de réseau $\mathbf{R}$ qui sépare deux mailles aux lesquelles appartiennent les atomes α et β , à savoir, $\alpha \in [1, N]$ dans la maille d'origine, et $\beta \in [1, N]$ dans $\mathbf{R}$, alors

$$X_j^\beta = A_j^\beta(\mathbf{q}) e^{i(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{R})}. \quad (2.35)$$

Les constantes de force de la transformation de Fourier font conventionnellement intégrer la division par la racine carrée de masses:

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\Phi_{ij}^{\alpha[\beta \in \mathbf{R}]} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}. \quad (2.36)$$

Pour tout $\mathbf{q}$ et en supposant que α est dans la “maille de référence” ($\mathbf{R} = 0$), les termes de l’équation (2.33) deviennent:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X_i^\alpha}{dt^2} &= -\omega^2 A_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{i\omega t}; \\ -\frac{1}{M_\alpha} \sum_{\beta j} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} X_j^\beta &= -\frac{1}{M_\alpha} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\beta \in [\mathbf{R}]} \Phi_{ij}^{\alpha[\beta \in \mathbf{R}]} A_j^\beta(\mathbf{q}) e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \\ &= -\frac{1}{M_\alpha} \sum_{\beta} \left[\sqrt{M_\alpha M_\beta} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \right] A_j^\beta(\mathbf{q}) e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (2.37)$$

et par conséquent le système d’équations est:

$$-\omega^2 \sqrt{M_\alpha} A_i^\alpha(\mathbf{q}) + \sum_{\beta j} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \sqrt{M_\beta} A_j^\beta(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.38)$$

(pour tous α et i), séparément pour chaque valeur de $\mathbf{q}$. Il s’agit d’un problème aux valeurs propres conventionnelle, dont les valeurs propres donnent ω^2 pour différents modes de vibration collectives et les vecteurs propres sont des amplitudes de la vibration relatives de différents atomes multipliés par racine carrée de leurs masses.

Les $3N$ modes de vibration obtenus pour chaque $\mathbf{q}$ d’après la solution de l’équation (2.38) incluent tous les modes de vibrations acoustiques (cations et anions se déplacent en phase) et optiques (cations se déplacent dans le sens contraire aux anions). Lorsque le calcul est effectué pour la valeur $\mathbf{q} = 0$, chaque motif de vibration résultant est strictement périodique avec la maille primitive utilisée. En particulier, trois modes acoustiques, correspondants au décalage uniforme de tous les atomes selon les trois directions cartésiennes, doivent émerger du calcul avec les fréquences égales à zéro (à une petite erreur possible numérique près).

2.6 Phonons dans super-mailles

Les calculs dans les chapitres suivants sont effectués sur un certain nombre de semiconducteurs complexes (ternaire, quaternaire et mixte). Toutes les structures cristallines présentées dans ce manuscrit sont obtenues à partir de la structure zincblende générique par les différentes substitutions systématiques sur le sous-réseau cationique. En conséquence, les mailles primitives de ces composés sont plus grandes, et les ZB plus petites que dans la structure zincblende générique. En outre, pour les simulations de systèmes contenant les défauts, des super-mailles ont été utilisés. Ils ont été construits en élargissant la maille primitive originale,

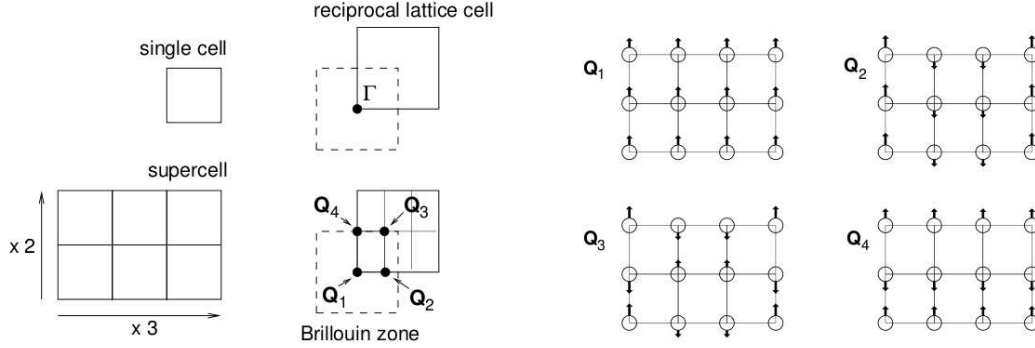


Figure 2.4: Relation entre une maille primitive, une super-maille élargie et les modes de vibration représentatifs à $\mathbf{q} = 0$ de la super-maille.

en prenant, pour les nouveaux vecteurs de réseau, certaines combinaisons entières des vecteurs originaux. Dans tous ces cas, les calculs de phonons gelés ont été effectuées pour la valeur $\mathbf{q}=0$ de la super-maille correspondante. Cependant, une observation importante est que parmi les modes de vibrations résultants, il y a les modes dont le motif de déplacement d'atome ne reflètent pas nécessairement le motif $\mathbf{q} = 0$ par rapport au réseau cristallin générique (la maille primitive petite). Afin de souligner cette distinction, dans ce qui suit, la notation $\mathbf{q}$ pour le vecteur d'onde sera réservée au repère de la super-maille, et la valeur $\mathbf{Q}$ à la configuration arystotype (par exemple, le zincblende). Une relation schématique entre les deux est représentée dans la Figure 2.4 qui donne un exemple comment les quatre modes différents, aux valeurs $\mathbf{q}=0$ de la super-maille, peuvent refléter divers motifs de vibration, aux valeurs $\mathbf{Q}$ différents. Parmi ces derniers, un seul ($\mathbf{Q}_1$) est véritablement du type au centre de la ZB.

Cette observation implique que

- le calcul des phonons gelés à $\mathbf{q} = 0$ dans une super-maille peut inclure l'informations concertantes les motifs de vibrations hors centre de la ZB, mais
- cette information peut être difficile à révéler, en particulier lorsqu'on compare des mailles différentes. Pour une analyse de ces données, la technique de projection est utilisée qui permet de souligner la contribution des différents modes de phonons selon l'un ou l'autre critère.

Regardons attentivement la Fig. 2.4 sous cet angle. La maille primitive définit la maille dans le réseau réciproque, dont le point $\Gamma(\mathbf{q} = 0)$ numérote les modes de vibration où les motifs de déplacement sont strictement périodiques avec les vecteurs de translation définissant la maille. Construisons ensuite une super-maille, dans l'exemple montré multipliée 3 fois le long du premier et 2 fois le long de deuxième vecteur de translation. La ZB se diminue et devient $\frac{1}{6}$ de la ZB

originale ; en même temps, le nombre d'atomes dans la maille, et par conséquent le nombre de modes de vibration, s'augmente par le facteur de 6.

Imaginons que sur une super-maille ainsi élargie, on fait le calcul de phonons gelés au centre de la ZB, alors pour le vecteur d'onde $\mathbf{Q}_1$. Notons que les autres points dans l'espace réciproque, indiqués $\mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3, \mathbf{Q}_4$ en Fig. 2.4, correspondent aussi au centre de la ZB de la super-maille. Ils sont en effet identiques à $\mathbf{Q}_1$ et ont le même spectre de vibrations. Chaque des modes correspondants ont le motif de vibration compatible avec la périodicité de la super-maille.

Pourtant, dans le repère de la maille primitive originale, il n'y a que certains modes qui correspondent au centre de la ZB, alors $\mathbf{q} = 0$. Le mode indiqué à droit de la Fig. 2.4 comme $\mathbf{Q}_1$ est bien périodique avec les paramètres de la maille primitive, mais les autres modes $\mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3, \mathbf{Q}_4$ n'y sont pas; ils correspondent aux modes différents hors $\mathbf{q} = 0$ de la maille primitive. On peut se servir de la "commensurabilité" du motif de vibration quelconque avec l'onde plane $e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}$, afin d'amplifier les tendances qui nous intéressent.

La technique de projection qui permet de relever ces tendances prend en compte les composantes du vecteur propre de chaque vibration, issus de la diagonalisation de l'équation (2.38). Les possibilités à discuter sont les suivantes:

1. La densité des modes, indépendamment de leurs motifs de vibration. Cette propriété est résolue en espèces atomiques $\aleph$ et dépend de pulsation ω :

$$I_{\aleph}(\omega) = \sum_{\nu=1}^{3N} \sum_{\substack{\alpha \in \aleph \\ i=1,3}} |A_i^{\alpha}(\omega_{\nu})|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}). \quad (2.39)$$

ν numérote les modes de vibration, et α – les atomes de l'espèce donnée. $\delta(\omega)$ peut inclure un certain élargissement artificiel, au lieu de la "vraie" fonction delta.

2. Un autre moyen de la projection est celui qui souligne si les vibrations des atomes individuels soient en phase, ou non, avec un vecteur $\mathbf{Q}$ donné de la cellule aristotype (la maille primitive originale). La projection

$$I_{\aleph}(\omega, \mathbf{Q}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \sum_{i=1}^3 \left| \sum_{\alpha \in \aleph} A_i^{\alpha}(\omega_{\nu}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{\alpha}} \right|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}), \quad (2.40)$$

ajoute les contributions des différents atomes qui sont en phase avec l'onde $e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{\alpha}}$ et a tendance à supprimer ceux qui sont en opposition de phase. Par exemple, la densité de modes "vraiment" au centre de la zone (grosso modo, tous les cations se déplaçant contre tous les anions) est

$$I_{\aleph}(\omega, \mathbf{Q}=0) = \sum_{\nu=1}^{3N} \sum_{i=1}^3 \left| \sum_{\alpha \in \aleph} A_i^{\alpha}(\omega_{\nu}) \right|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}). \quad (2.41)$$

Cette propriété parfois devient utile pour une comparaison avec des spectres expérimentales IR ou Raman. En absence des éléments de matrice décrivant la diffusion Raman ou absorption IR calculés des premiers principes, on pourrait au moins prendre en compte que les phonons susceptibles d'être détectés par ces techniques-la correspondent aux vibrations du centre de la ZB. Ceci permet "éliminer" dans l'analyse plusieurs modes qui formellement correspondent au centre de la ZB de la super-maille, mais pas à $\mathbf{q} = 0$ du cristal idéal périodique.

2.7 Au-delà de la DFT "conventionnelle"

Le formalisme de KSh expliqué dans la sous-section 2.3.1 offre une façon de décrire la densité de charge et l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons dans son état fondamental. Dans les calculs pratiques, la valeur absolue de l'énergie totale dépend beaucoup sur les détails techniques (mise en oeuvre numérique, paramétrisation de l'XC, la précision de divers coupures). Par conséquent, la discussion de ces valeurs absolues (ou leur comparaison entre les calculs effectués par différentes méthodes) n'a aucun sens. Cependant, lors de l'examen des tendances relatifs de l'énergie (par exemple, les énergies de cohésion; la différence d'énergie entre deux phases cristallographiques), l'erreur systématique est annulée, et les différences d'énergie peuvent être raisonnablement discutées. Par contre, tout ce qui ne concerne pas l'état fondamental, par exemple, des excitations électroniques, reste hors de champ d'application du formalisme KSh. Néanmoins, il y a une forte tentation et une longue tradition pour utiliser des résultats de KSh afin de juger quelque chose sur les excitations.

En plus de l'énergie totale et la densité de charge, les équations de KSh produisent un ensemble de valeurs propres $\epsilon(\mathbf{k})$ pour chaque vecteur d'onde électronique, $\mathbf{k}$. Les fonctions $\epsilon_i(\mathbf{k})$ (i : indice de bande) semblent d'être assez proches dans leur signification aux valeurs propres de HF, et à propos de ces derniers, c'est formellement connu qu'elles donnent, par force du théorème de Koopmans, les énergies d'excitation électronique :

$$\epsilon_i(\mathbf{k}) = E(N) - E(N - 1_i), \quad (2.42)$$

où $E(N)$ est l'énergie totale d'un système à N électrons, $E(N - 1_i)$ est l'énergie totale d'un système avec un seul électron enlevé de la bande i , tandis que toutes les fonctions d'onde des électrons sont inchangés. En conséquence, l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) est tenté d'être estimée sur la différence des valeurs propres correspondantes, c'est-à-dire,

$$E_{gap}^{DFT} = [\epsilon_{BC}(\mathbf{k})]_{min} - [\epsilon_{BV}(\mathbf{k})]_{max}. \quad (2.43)$$

En fait, cette équation n’est pas valable même dans le formalisme de HF, et certainement pas valable dans l’approche de KSh dans laquelle la signification des valeurs propres n’est pas donnée par l’équation (2.42), mais par formule de Janak [1978]

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}. \quad (2.44)$$

Pourtant, l’erreur dans l’estimation de la bande interdite (gap) d’après la formule (2.43) est souvent pas grande ($\sim 10\%$). Par ailleurs, les dispersions calculées de l’énergie $\epsilon(\mathbf{k})$ au sein de la BV et la BC sont souvent trouvés d’être en bon accord avec les tendances données par expérience. On cite souvent les fautes liées à l’usage de la formule (2.43) comme le “problème du gap”, et cherche de gérer ce dernier par des méthodes faciles afin d’obtenir des bonnes prédictions et pratiques pour le gap. Il est évident que les excitations électroniques induits dans les matériaux photovoltaïques sont *a priori* intéressants dans ce sens.

Strictement dit, la valeur de la bande interdite (*gap*) est exprimée comme la différence de deux paramètres, l’énergie d’ionisation $I(N)$ et l’affinité électronique $A(N)$:

$$E_{gap} = \underbrace{[E(N-1) - E(N)]}_{I(N)} - \underbrace{[E(N) - E(N+1)]}_{A(N)} \quad (2.45)$$

Les excitations électroniques hors l’état fondamental *a priori* ne peuvent pas être traitées par la DFT “conventionnelle”.

Des autres méthodes ont été construites en vue de traiter les excitations. Il y a deux approches qui sont importantes et plus en plus utilisées dans les recherches théoriques sur des systèmes photovoltaïques.

L’approximation GW est une espèce de la théorie des perturbations à plusieurs corps. GW n’est pas une abréviation, mais une référence à la formule qui contient une fonction Green G à seule particule et écrantage du potentiel Coulomb W en tant que produit, dans le terme à l’ordre le plus bas pour la self-énergie d’un système à plusieurs électrons, Σ . Une fois la self-énergie $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ (non-local et dépendant de l’énergie, ou fréquence) est connue, les énergies des excitations quasi-particules E_i peuvent être trouvés d’après:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_i) \Psi_i(\mathbf{r}') = E_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.46)$$

L’approximation GW est basée sur le travail de Hedin [1965]; une revue plus récente, ciblée sur les réalisations pratiques, a été publiée par Aryasetiawan and Gunnarsson [1998]. La méthode GW, en termes de calcul beaucoup plus gourmande que la méthode DFT “conventionnelle”, est gagnée beaucoup de reconnaissance au cours de la dernière décennie et a été appliquée dans un certain

nombre de codes pour calculer la structure des bandes à l'état solide, par exemple, ABINIT [Gonze *et al.*, 2005; [www20](#)], VASP [[www22](#)] et Quantum Espresso [[www21](#)]. Parmi un grand nombre des travaux faits avec GW pour les semi-conducteurs [Aulbur *et al.*, 1999; Bruneval *et al.*, 2006; Faleev *et al.*, 2004; van Schilfgaarde *et al.*, 2006], récemment, Vidal *et al.* [2010] et Botti *et al.* [2011] ont effectué des calculs GW pour la structure de bande de CIS et CZTSSe en utilisant le code ABINIT.

Une autre approche “concurrente” pour traiter directement les excitations, plutôt que les propriétés de l'état fondamental, c'est la théorie fonctionnelle de densité dépendant du temps (*Time Dependent Density Functionnal Theory*, TDDFT) [Gross and Kohn, 1986; Leeuwen, 2001; Runge and Gross, 1984]. Ce formalisme décrit la manière comment la densité de charge évolue à partir d'un certain état initial, et permet de calculer le spectre des énergies d'excitation. Le formalisme TDDFT réussit bien lorsqu'il est appliqué aux molécules isolées; par contre, pour des solides, on constate certaines difficultés.

Par analogie avec le cas de la mécanique classique, on peut comprendre intuitivement qu'un système suit un certain trajet dans l'espace de phases, sous l'influence d'un potentiel externe dépendant du temps. Le trajet s'émerge suite de la minimisation de l'action, au lieu de l'énergie totale. On obtient donc les équations KSh dépendant du temps comme une généralisation du cas statique, et d'après celles-ci, les fonctions de réponse décrivent les excitations neutres d'un système [Petersilka *et al.*, 1996]. À ce stade, la difficulté non négligeable réside dans la recherche des approximations appropriées pour le potentiel XC dépendant du temps $v_{xc}[n(r, t)]$. Les simples approximations adiabatiques basées sur des fonctionnelles statiques se montrent particulièrement mauvaises pour les matières solides [Botti *et al.*, 2007].

Parlant spécifiquement sur des excitations dans les semiconducteurs, on note un rôle spécial joué par exciton, un objet combiné de deux particules “électron-trou”. Leur création coûte moins d'énergie qu'une excitation “traditionnelle” d'un seul électron dans la BC. En conséquence, les caractéristiques liées à exciton peuvent être très prononcées dans les spectres optiques des semiconducteurs propres à haute qualité. *A priori*, non seulement la méthode DFT “conventionnelle”, mais aussi les méthodes plus avancées, comme GW ou TDDFT, ne prennent pas en compte ces excitations à deux particules. Pour les traiter spécifiquement, on peut utiliser l'équation de Bethe-Salpeter (BSE), qui décrit explicitement un problème relativiste à deux particules.

Parmi les codes de calcul largement disponibles pour les solides, ABINIT [[www20](#)] contient le régime de la résolution de BSE. Il n'y a pas d'applications pour les systèmes photovoltaïques multinaires qui sont connus pour le moment. Il semble qu'un projet informatique qui combine les formalismes GW, TDDFT et BSE se trouve actuellement en cours de développement [[www18](#); [www19](#)].

En fait, pour les simples semiconducteurs, les effets dynamiques dans la projection électron-trou dans W et dans la fonction Green G ont tendance à s’annuler; par conséquent, ils sont généralement négligés dans les deux termes. Le BSE donne d’excellents résultats pour les propriétés optiques des solides [Onida *et al.*, 2002].

Une possibilité techniquement efficace de produire une description adéquate de l’énergie totale, de la structure de bandes et du gap optique est offert par l’usage des potentiels XC hybrides. Ces fonctionnelles combinent une certaine fraction de l’échange “exact” a comme dans les équations de HF, avec une fraction complémentaire des schémas XC “habituels”, dans l’esprit de la LDA ou GGA. L’usage des fonctionnelles hybrides a été commencé dans la chimie quantique et ensuite l’application des fonctionnelles hybrides à l’état solide a eu un démarrage plus lent [Brothers *et al.*, 2008; Ernzerhof and Scuseria, 1999].

Le mot “hybride” implique l’usage d’une fonctionnelle paramétrisée, dont la partie d’échange mime, aussi bien que possible, l’échange “exacte” du formalisme HF. On rappelle que la méthode HF néglige complètement la corrélation, mais l’interaction d’échange est exacte et non-local (c’est à dire, le potentiel d’échange n’est pas seulement une fonctionnelle de la densité, mais aussi dépend de l’état de l’électron sur lequel il agit). En termes pratiques, la structure de bande d’un semiconducteur ou isolant a généralement une bande interdite (*gap*) “surestimée” notamment en raison de cette non-localité [Grüning *et al.*, 2006].

La combinaison de l’échange (non local) de type HF et l’échange de type DFT (soit local soit dépendant du gradient) et la corrélation donnent lieu à une variété de fonctionnelles hybrides, dont les plus connus B3LYP (*Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr*) [Kim and Jordan, 1994; Stephens *et al.*, 1994],

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}), \quad (2.47)$$

et HSE (*Heyd-Scuseria-Ernzerhof*) [Heyd *et al.*, 2003],

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad (2.48)$$

Les formules recommandées à l’usage ne sont pas strictement dérivées, mais sont “mixtes” de différentes parties avec des paramètres *ad hoc*, ajustés ainsi qu’ils “marcheraient bien” pour un grand nombre de systèmes. En raison de leur description extraordinairement précise de propriétés de l’état fondamental, en combinaison avec une description juste des excitations, ces prescriptions ont acquis une large reconnaissance.

En donnant de bonnes propriétés structurales, les hybrides ont permis de corriger, dans une large mesure, le problème de la bande interdite [Brothers *et al.*, 2008; Paier *et al.*, 2008]. Un autre point de repère est l’introduction des hybrides projetés [Heyd *et al.*, 2006]. Ces fonctionnelles conduisent à des calculs plus

rapides et des bandes interdites améliorées, notamment pour les systèmes à petites bandes interdites .

Actuellement, les calculs de fonctionnelles hybrides sont de plus en plus fréquents dans les études théoriques pour le photovoltaïque, car ils offrent un très bon compromis entre la précision et l'efficacité. En particulier, des bandes interdites de l'ordre de 1-2 eV sont obtenues [Marques *et al.*, 2011] pour les calculs fiables de bande interdite en utilisant des hybrides projetés, tels que HSE06. Ajoutons que le reparamétrisation HSE06 de la forme HSE [Krukau *et al.*, 2006] a également été basé sur une variation de ω et pas a . L'espace restant (ω, a) a été explorée sporadiquement [Vydrov *et al.*, 2006] avec des résultats suggérant que les différents choix de ω et a améliorent l'exactitude des propriétés physiques différentes [Moussa *et al.*, 2012].

2.8 Conclusion

Nous avons souligné que la DFT est une théorie de l'état fondamental et que les valeurs propres de Kohn-Sham ϵ_i n'ont pas strictement de signification physique. Ils ne coïncident pas avec les énergies d'excitation quasi-particule du système réel. Cependant, il est devenu une pratique courante d'interpréter le ϵ_i comme des estimations d'énergies quasi-particule et de les comparer dans les solides avec les structures de bandes expérimentales. Afin d'obtenir de meilleures approximations des énergies d'excitation, qui se porteraient par exemple sur les bandes interdites des semiconducteurs, l'approche basée sur la fonction de Green, qui est connue comme l'approximation GW peut être généralement utilisée. En ce qui concerne la LDA, nous mentionnons qu'elle a certaines erreurs systématiques. Dans le cadre de l'interprétation "naïve" de la structure de bandes calculée, on dit que la LDA sous-estime les bandes interdites des semiconducteurs et des isolants.

Néanmoins, pour le calcul de spectres de vibration, qui font la majeure partie des résultats dans ce travail, la LDA est capable de fournir la précision de forces (et constantes de forces), parce qu'elles sont les propriétés de l'état fondamental. Ceci justifie l'usage de la DFT "conventionnelle" et la LDA dans le reste de travail. Pour la structure électronique, les comparaisons sont faites, si nécessaire, avec les résultats récents obtenus dans le cadre des approches plus avancées, notamment en utilisant les potentiels XC hybrides.

Chapitre 3

Structure électronique et modes de vibration de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ du type KS et ST

3.1 Introduction

En considérant l'histoire récente de l'énergie photovoltaïque (dans le contexte de la technologie semiconducteur uniquement, v. le chapitre 1), nous voyons qu'en parallèle avec les dispositifs traditionnels à base de Si, le composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) a depuis peu commencé à susciter de l'intérêt [Rau and Schock, 1999]. Bien que ce matériau possède un rendement photovoltaïque plus faible que celui de Si, il montre une stabilité au rayonnement remarquable [Guillemoles *et al.*, 2000].

Comme cela a déjà été mentionné, le prix élevé de l'In encourage la recherche d'éléments alternatifs. Des candidats intéressants pour remplacement du CIGS sont les composés quaternaires du type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Leurs structures cristallines et leurs propriétés électroniques sont très similaires à celles de CIGS [Botti *et al.*, 2011].

L'efficacité de CuInSe_2 (CIS) dans les cellules solaires en couches minces va jusqu'à 20% [Chen *et al.*, 2009a; Hönes *et al.*, 2009]. Les couches minces de CZTSe et CZTS ont une énergie de bande gap optique convenable et un grand coefficient d'absorption optique de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [Ito and Nakazawa, 1988; Katagiri, 2005; Katagiri *et al.*, 2001a,b; Kobayashi *et al.*, 2005; Seol *et al.*, 2003].

Ces nouveaux matériaux quaternaires existent en différentes phases: kesterite (KS) [Chen *et al.*, 2009a], apparemment l'état fondamental; stannite (ST) [Nakamura *et al.*, 2009], dont l'énergie semble un peu plus élevée, et certaines études prennent également en compte la phase mixte primitive de type CuAu (PMCA).

L'expérience démontre que la structure identifiée comme ST peut parfois être en réalité la KS partiellement déformée [Chen *et al.*, 2009b]. Les propriétés électroniques et structurales de CZTS et CZTSe ont été étudiées par [Chen *et al.*, 2009a, 2010b; Paier *et al.*, 2009; Persson, 2010] ainsi que celles des défauts ponctuels associés [Chen *et al.*, 2010a; Nagoya *et al.*, 2010].

On peut trouver les détails des valeurs de la bande interdite, ou *band gap*, de CZTS et CZTSe dans le chapitre 1. Rappelons que le band gap signalé pour CZTSe [Kresse and Furthmüller, 1996; Matsushita *et al.*, 2000; Wibowo *et al.*, 2007] est situé entre 1.4 et 1.65 eV [Chen *et al.*, 2009a; Suresh Babu *et al.*, 2008]. Pour comparaison, les valeurs admises du band gap pour CZTS varient entre 1.4 [Katagiri *et al.*, 2001a] et 1.6 eV [Katagiri *et al.*, 2001b]. On suppose que cette dispersion des valeurs est due à des variations de composition non contrôlables [Hönes *et al.*, 2009]. A ce jour, une efficacité énergétique de plus de 11% a pu être obtenue à partir des composés quaternaires du type $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) [Todorov *et al.*, 2013]. En fait, l'efficacité des matériaux quaternaires de type kesterite utilisés pour des cellules solaires est passé de 0.66% en 1996 à environ 10% en 2010 [Katagiri *et al.*, 2009; Scragg *et al.*, 2009; Todorov *et al.*, 2010]. Bien que cette valeur d'efficacité soit inférieure à celle de CIS, les matériaux sont intéressants, compte tenu du coût modeste du matériau. Todorov *et al.* [2010] ont souligné que les structures CZTS et CZTSe du type KS sont des candidats idéaux pour la production de cellules solaires sous forme de couches minces à grandes échelle en raison de l'abondance naturelle de tous leurs constituants. Zoppi *et al.* [2009] ont indiqué qu'un composé de remplacement du type CZTSSe qui contient des éléments plus abondants présente des propriétés favorables en PV.

Les calculs premiers principes sur CZTSSe ont été réalisés par Chen *et al.* [2009a] en utilisant le code VASP. Ils ont trouvé que la structure cristalline de plus basse énergie est la structure KS. Cependant, la structure ST, ou la structure KS désordonnée, peuvent aussi exister dans les échantillons synthétisés puisque la différence énergétique entre ces phases est très faible. Une série de chalcogénures binaires (II-VI), ternaires (I-III-VI₂) et quaternaires (I₂-II-IV-VI₄ and I-III-II₂-VI₄) a été étudiés par Chen *et al.* [2009b]. Ils se sont intéressés notamment aux propriétés (structures cristallines et électroniques) de ces matériaux suite à une substitution croisée des cations dans les semiconducteurs traditionnels de type zincblende, en analysant les tendances chimiques. Les calculs de premiers principes basées sur la fonctionnelle PBE et la fonctionnelle hybride HSE ont été réalisées par Paier *et al.* [2009]. Ces auteurs se sont concentrés sur l'état fondamental, la structure électronique et les propriétés optiques de CZTS. Nakamura *et al.* [2009] ont étudié la structure électronique de CZTSe du type ST à l'aide de calculs premiers principes en comparaison avec CIS du type chalcopyrite. Raulot *et al.* [2005] ont rapporté des résultats *ab initio* réalisés à partir d'un certain nombre de potentiels d'indium et de gallium connus dans les composés

quaternaires, y compris CZTSe. Ils ont en outre estimé les gaps optiques et les énergies de formation dans des systèmes contenant des défauts intrinsèques. La méthode utilisée était le code VASP. Les structures atomiques et électroniques de CZTS ont été discutées par [Ichimura and Nakashima \[2009\]](#) en utilisant le code PHASE. Ils ont considéré cinq structures différentes pour S lié à deux Cu, un Zn et un Sn. Pour chacune des cinq structures, les constantes de réseau et les positions des atomes ont été optimisées. Par ailleurs, l'énergie totale et la densité d'états ont été calculées. La structure électronique ainsi que la réponse optique des structures CZTS et CZTSe du type KS et ST ont été analysées par [Persson \[2010\]](#) en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). [Botti et al. \[2011\]](#) ont calculé les structures de bande pour CZTS et CZTSe du type KS et ST en utilisant la méthode auto-cohérente de GW; ils ont trouvé une similarité remarquable entre les propriétés électroniques des composés KS et ST, et dans une large mesure entre ces derniers et la famille CIGS. Les calculs de premiers principes pour CIS et les composés associées de type chalcoppyrite sont également très nombreux, nous ne citerons que [Jaffe and Zunger \[1983\]](#); [Maeda et al. \[2006\]](#) comme des exemples d'études plus ou moins systématiques.

Dans ce chapitre nous étudierons les propriétés structurales et électroniques de CZTSe des types KS et ST au moyen de calculs premiers principes, en utilisant la méthode SIESTA avec LDA dans le cadre général de la DFT. C'est la première fois à notre connaissance qu'est effectué le calcul des phonons de centre de zone de Brillouin dans ce composé quaternaire.

Nous verrons que la similarité générale des spectres de vibration relatifs aux phases KS et ST s'accompagne de quelques différences concernant la nature aussi bien que la fréquence de certains modes. Ceci pourrait s'avérer utile pour la caractérisation de ces deux phases. Un calcul de phonon comparatif est réalisé avec CIS de type chalcoppyrite. Dans ce chapitre, nous discuterons aussi les différences liées au remplacement de l'indium par les atomes Zn et Sn. Puisque les fréquences des phonons sont très sensibles aux contraintes élastiques au sein des matériaux, nous espérons que cette étude sera utile pour la caractérisation à suivre des cristaux dopés, ou imparfait.

3.2 Recensement des structures

3.2.1 Structures cristallines

Les deux phases, ternaire CIS (type chalcoppyrite) et quaternaire CZTSe (type KS ou ST) dérivent de la structure zinc blende, comme il est montré dans la Figure 3.1. Le placement des anions reste invariant, mais les sites cationiques sont diversifiés en respectant la règle d'octet. Le placement différent des cations

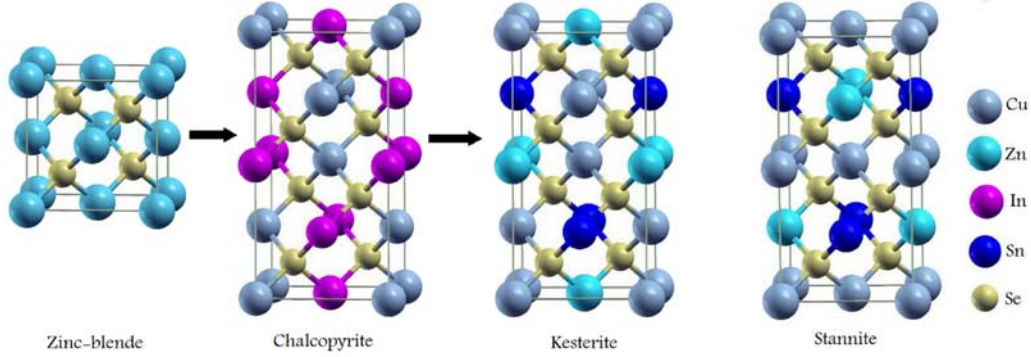


Figure 3.1: Les structures cristallines de zinc-blende, chalcopyrite CuInSe_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (type KS ou ST).

donne lieu à diverses structures relevant toutes du type quadratique centré; les groupes d'espace et positions atomiques sont précisés dans le tableau 3.1. Les positions des anions sont les seules à ne pas être fixées par la symétrie, avec une seule (chalcopyrite), deux (ST) ou trois (KS) coordonnées internes, selon le cas. Par conséquent, les anions se trouvent légèrement déplacés par rapport aux centres des tétraèdres cationiques, quant à eux presque parfaits (à une faible disparité $c \neq 2a$ près).

La structure KS de CZTSe est caractérisée par l'alternance des couches (001) cationiques, pour $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \dots$, à composition variable selon $\text{Cu}+\text{Sn}/\text{Cu}+\text{Zn}/\text{Cu}+\text{Sn}/\text{Cu}+\text{Zn}/\dots$. Dans la structure ST, la composition des couches est $/\text{Zn}+\text{Sn}/\text{Cu}+\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn}/\text{Cu}+\text{Cu}/\dots$. La similarité des structures (la même famille cristalline; faible contraste entre les cations) provoque les difficultés dans la discrimination de telles structures par entraîne une quasi indiscernabilité par diffraction des rayons X. En outre, le premier voisinage d'un atome est le même, par exemple, dans les deux phases, KS et ST. C'est au niveau des deuxièmes voisins, et/ou de la connectivité cations/ anions sur le réseau que la distinction devient possible. Les constantes de force et par conséquent, les spectres de vibration sont sensibles à telles différences.

3.2.2 Méthode et détails de calcul

Rappelons que le calcul de la structure électronique et ensuite des vibrations de réseau a été effectuée en utilisant le code SIESTA dans le cadre de LDA; les détails sont précisés dans l'article [Mortazavi Amiri and Postnikov, 2010]. D'après un certain nombre d'études précédentes sur des systèmes similaires [Chen *et al.*, 2009a,b; Nakamura *et al.*, 2009; Paier *et al.*, 2009; Raulot *et al.*, 2005], on apprend que la structure de bande obtenue de cette façon n'est pas satisfaisante pour ce

Tableau 3.1: Les positions de Wyckoff des groupes d'espace de la structure chalcopirite (CuInSe_2) et les phases kesterite et stannite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Structure	Groupe d'espace	Positions Wyckoff	$(0\ 0\ 0)^+ + (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})^+$	
Chalcopirite (CuInSe_2)	$I\bar{4}2d$ (Nr 122)	(4a):	$(0\ 0\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4})$	$\rightarrow$ Cu
		(4b):	$(0\ 0\ \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4})$	$\rightarrow$ In
		(8d):	$(x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}) (\bar{x}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{8})$ $(\frac{1}{4}\ \bar{x}\ \frac{7}{8}) (\frac{3}{4}\ x\ \frac{7}{8})$	$\rightarrow$ Se
Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$)	$I\bar{4}$ (Nr 82)	(2a):	$(0\ 0\ 0)$	$\rightarrow$ Cu
		(2c):	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})$	$\rightarrow$ Cu
		(2b):	$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$	$\rightarrow$ Sn
		(2d):	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4})$	$\rightarrow$ Zn
		(8g):	$(x\ y\ z) (\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z})$ $(y\ \bar{x}\ \bar{z}) (\bar{y}\ x\ z)$	$\rightarrow$ Se
Stannite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$)	$I\bar{4}2m$ (Nr 121)	(2a):	$(0\ 0\ 0)$	$\rightarrow$ Zn
		(2b):	$(0\ 0\ \frac{1}{2})$	$\rightarrow$ Sn
		(4d):	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})$ $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4})$	$\rightarrow$ Cu
		(8i):	$(x\ x\ z) (\bar{x}\ \bar{x}\ \bar{z})$ $(x\ \bar{x}\ \bar{z}) (\bar{x}\ x\ z)$	$\rightarrow$ Se

qui concerne l'analyse des propriétés optiques, puisque la bande interdite calculée est négative. Cependant, les phonons phonons, relevant de l'état fondamental, ne sont pas affectés.

L'optimisation de la structure implique un certain ajustement des paramètres a , c avec selon les coordonnées internes des cations. Nos pseudopotentiels ont été générés avec les configurations de valence et les rayons de pseudoization (la valeur exprimée en Bohr est indiquée entre parenthèses après le nombre d'électrons de valence): $\text{Cu}4s^1(2.77)4p^0(2.39)3d^{10}(2.16)4f^0(2.16)$; $\text{Sn}5s^2(2.43)5p^2(2.49)5d^0(2.82)4f^0(2.82)$; $\text{Zn}4s^2(2.43)4p^0(2.37)3d^{10}(2.09)4f^0(2.82)$; $\text{Se}4s^2(1.94)4p^4(2.14)4d^0(1.94)4f^0(2.49)$. Les fonctions de base ont été construites selon la procédure standard dans SIESTA, comme des orbitales de Kohn-Sham d'un pseudoatome confiné, avec le niveau de précision "double- ζ avec polarisation des orbitales". Voir [Anglada *et al.* \[2002\]](#); [Junquera *et al.* \[2001\]](#) pour plus de détails sur la génération de la base et la

procédure d'optimisation.

Les fréquences des phonons et des vecteurs propres ont été calculées par la méthode du déplacement fini. De petites écarts (0.04 Bohr) de chaque atome par rapport à leurs positions d'équilibre selon les directions cartésiennes positives ou négatives sont admis. Les constantes de force sont calculées par la méthode des différences finies, la diagonalisation de la matrice dynamique est réalisée sans tenir compte des contraintes de symétrie. L'identification des modes de phonons par symétrie peuvent découler de l'analyse de leurs vecteurs propres; seuls les modes TO du centre de la zone sont calculés.

Dans ce chapitre, une comparaison est réalisée avec un calcul précédent portant sur CIS par la même méthode [Postnikov and Yakushev, 2004]. A noter que le pseudopotentiel de l'In est généré pour la configuration atomique $5s^2(2.54)5p^1(2.61)5d^0(2.88)4f^0(2.42)$.

3.3 Structure de bande et liaison chimique; historique des calculs

Un certain nombre de calculs DFT existent déjà, soit pour CZTS dans différentes versions [Ichimura and Nakashima, 2009; Paier *et al.*, 2009] soit pour la stannite CZTSe [Nakamura *et al.*, 2009], si bien que la structure électronique de ces matériaux est assez bien connue. Notons que les différences entre les homologues sulfures et sélénures ne sont pas triviales, et celles existants entre ST et KS ne sont pas négligeables. Comme Botti *et al.* [2011] l'ont déjà souligné, les coordonnées internes (des anions) sont plus difficiles à mesurer expérimentalement que les constantes de réseau a et c , en raison de l'hétérogénéité des échantillons.

Le tableau 3.2 résume les résultats de notre calcul pour les constantes de réseau et les coordonnées internes de Se dans CZTSe du type KS et ST, avec les autres données théoriques et expérimentales. Alors que la GGA surestime les constantes de réseau, la LDA les sous-estime, en général de 1% à 2%. Cependant, les deux approximations GGA et LDA produisent normalement des positions d'atomes très comparables. Les constantes de réseau théorique de CZTSe du type KS ($a=5.639$ Å, $c=11.234$ Å) sont presque égales à celles de type ST ($a=5.636$ Å, $c=11.236$ Å). Les paramètres de réseau calculés sont presque identiques pour les phases KS et ST. Notamment pour KS, ils sont en accord avec les valeurs expérimentales ($a=5.68$ Å, $c=11.36$ Å) avec, respectivement, une erreur de +0.7 et +1.1%. Pour ST, l'accord avec les deux valeurs expérimentales $a=5.6882$ et $c=11.338$ correspond à une erreur de +0.9%. Chen *et al.* [2009a], en utilisant la GGA, ont trouvé le paramètre de réseau légèrement surestimé. Par ailleurs, les paramètres de maille de CZTSe n'apparaissent que légèrement plus grands que ceux de la structure cubique binaire similaire à celle de ZnSe correspondant

Tableau 3.2: Paramètres cristallins théoriques et expérimentaux de la structure CZTSe pour les types KS et ST.

	Kesterite	Stannite
Paramètres du réseau (Å)		
a	$5.639^a, 5.605^b, 5.68^c$	$5.636^a, 5.604^b, 5.693^h, 5.688^f$
c	$11.234^a, 11.200^b, 11.36^c$	$11.236^a, 11.208^b, 11.333^h, 11.338^f$
Coordonnées internes de Se		
x	$0.772^a, 0.761^b$	$0.764^a, 0.761^b, 0.759^f$
y	$0.236^a, 0.771^b$	$y = x$
z	$0.132^a, 0.869^b$	$0.862^a, 0.864^b, 0.871^f$

^aTravail actuel; ^bPersson [2010] (calc. LDA), ^cSuresh Babu *et al.* [2008] (exp.; couche mince), ^dHall *et al.* [1978] (exp.), ^fOlekseyuk *et al.* [2002] (exp.; couche mince), ^hMatsushita *et al.* [2000] (exp.; couche mince).

à une constante de réseau expérimentale $a = 5.67$ Å [Villars and Calvert, 1985]. Les coordonnées internes de Se dans le tableau 3.2 doivent être comparées avec les valeurs “idéales” (au centre des tétraèdres), à savoir $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ pour la KS et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8})$ pour la ST. A noter que le déplacement de Se dans cette phase n’est pas non plus négligeable.

Le tableau 3.3 montre les longueurs de liaisons théoriques de Cu-Se, Zn-Se et Sn-Se dans CZTSe des types KS et ST; quelques valeurs expérimentales sont également indiquées. La similarité des paramètres cristallographiques peut expliquer la distorsion structurelle accrue dans le cas d’une distribution aléatoire de Cu et Zn sur les positions cationiques [Schorr, 2007].

La Figure 3.2 montre la structure de bande de CZTSe de type KS issue du calcul LDA. Une petite bande interdite directe en Γ (0.029 eV) avec la LDA est compatible avec les autres calculs par LDA ou GGA mais notre valeur est en désaccord avec l’interprétation des données expérimentales pour CZTSe de type KS [Suresh Babu *et al.*, 2008]. Nous donnons quelques références de gaps directs faibles au point Γ , et les comparons avec les valeurs expérimentales. Par exemple, Nakamura *et al.* [2009], en utilisant la GGA, ont trouvé un gap direct en Γ (0.000017 eV) pour CZTSe de type stannite, qui est largement sous-estimé par rapport à la valeur du gap expérimentale (1.44 eV) [Matsushita *et al.*, 2005, 2000]. D’après un autre article [Nakamura *et al.*, 2010], la bande interdite obtenue avec

Tableau 3.3: Longueurs de liaisons cation-anion dans CZTSe des types kesterite et stannite.

System	Longueurs de liaisons (Å)		
	Cu-Se	Zn-Se	Sn-Se
CZTSe-kesterite	2.370 ^a	2.423 ^a	2.604 ^a
	2.395 ^b	2.458 ^b	2.606 ^b
	2.466 ⁱ	2.406 ⁱ	2.511 ⁱ
CZTSe-stannite	2.360 ^a	2.433 ^a	2.612 ^a
	2.390 ^b	2.466 ^b	2.607 ^b
	2.436 ^f	2.426 ^f	2.539 ^f

^aTravail actuel; ^bPersson [2010] (calc. LDA), ^cSuresh Babu *et al.* [2008] (exp.; couche mince), ^fOlekseyuk *et al.* [2002] (exp.), ^hMatsushita *et al.* [2000] (exp.; couche mince), ⁱMaeda *et al.* [2009] (exp.).

GGA pour CZTSe du type KS est directe en Γ et vaut 0.06 eV, en bon accord avec notre calcul. En revanche, la valeur expérimentale du gap pour CZTSe de type KS est 1.40–1.65 eV [Babu *et al.*, 2010; Suresh Babu *et al.*, 2008]. Paier *et al.* [2009] ont également rapporté un gap direct en Γ (0.096 eV) par la méthode Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour CZTS de type kesterite.

En regardant la situation hors de Γ (la Fig.3.2), on voit que la bande interdite,

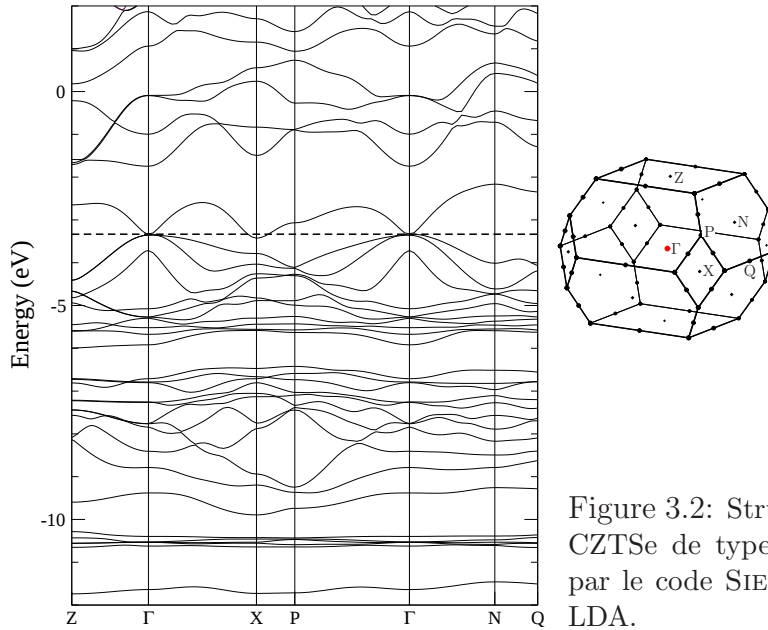


Figure 3.2: Structure de bande de CZTSe de type kesterite calculée par le code SIESTA en utilisant la LDA.

Tableau 3.4: Énergie totale relative à la phase KS d’après les calculs de [Chen et al. \[2009a\]](#).

Structure	ΔE (meV)	E_g (eV)	
		GGA	HSE06
CZTS			
KS	0	0.09	1.50
ST	2.86	- 0.3	1.38
PMCA	3.15	- 0.06	1.35
CZTSe			
KS	0	- 0.30	0.96
ST	3.79	- 0.44	0.82
PMCA	5.53	- 0.47	0.79

d’après le calcul LDA, est en fait négative (-0.071 eV), du fait du minimum de la bande conduction en X. Il est cependant connu que l’usage d’une fonctionnelle XC hybride corrige cette situation et restaure un gap positif assez proche de l’expérience. Par exemple, [Chen et al. \[2009a\]](#) ont rapporté un gap négatif de -0.30 eV pour CZTSe de type KS en utilisant le GGA avec le code VASP; l’usage de la fonctionnelle hybride (HSE06) corrige le gap qui devient $+0.96$ eV (voir le tableau 3.4 reproduit à partir de [[Chen et al., 2009a](#)]). La bande corrigée selon le calcul HSE06 est également indiquée. On constate que la KS correspond à la structure de l’état fondamental (la phase plus stable) pour les deux matériaux CZTS et CZTSe, alors que les structures ST et PMCA possèdent des énergies plus élevées. Cependant, la différence d’énergie entre les structures KS et ST est très faible; par conséquent, les phases KS et ST peuvent coexister dans les échantillons expérimentaux, donnant lieu aux structures désordonnées rapportées par [Schorr \[2007\]](#).

Le travail de [Botti et al. \[2011\]](#), plus récent que les calculs rapportés dans cette thèse [[Mortazavi Amiri and Postnikov, 2010](#)], confirme la même tendance: le gap négatif dans CZTSe obtenu en utilisant la LDA est pris en compte (pour les raisons différentes) en considérant d’autres formes d’échange-corrélation (GGA+U ou HSE), ou sinon dans le calcul GW auto-cohérent (scGW). Ces résultats sont reproduits dans le tableau 3.5 sans discussion.

L’analyse des liaisons chimiques repose sur l’étude des densité d’états (DOS, pour “*density of states*”), reportées pour nos calculs [[Mortazavi Amiri and Postnikov, 2010](#)] dans la Figure 3.3. Divers pics de DOS montrent les états liants ou anti-liants. Il faut analyser la distribution spatiale des orbitales Kohn-Sham (ou, du moins, la densité de charge) pour les distinguer. La densité de charge d’un état anti-liant tombe à zéro quelque part à mi-chemin entre les deux atomes concernés.

Bien qu'il y ait des contributions de Zn-*d*, Cu-*d*, Sn-*sp* et Se-*sp* dans la région des états de valence de la DOS, la bande de valence (BV) contient principalement une hybridation de Cu-*d* et Se-*p* qui est similaire à celle de CIGSe [Siebentritt *et al.*, 2010]. La bande de conduction (BC) de DOS se compose principalement d'une hybridation de *s*-cation et *p*-anion. Les états les plus bas dans la BC ont un fort caractère de Sn5*s* et Se4*p*. La BV au-dessus du Se4*s* est divisée en quatre groupes bien séparés: le groupe le plus important est Sn5*s* à ~ 8 eV situé en dessous du haut de la BV (donc à ~ 11.5 eV sur notre axe d'énergie); vient ensuite la bande Zn3*d* à ~ 1 eV au-dessus du groupe précédent, suivie par deux faisceaux de bandes à caractère Cu3*d*-Se4*p*-Sn5*p*. Parmi les deux sous-bandes liées à l'interaction Cu3*d*-Se4*p*, la plus basse est de caractère liant. La symétrie de cet états relatif au site Cu est nettement e_g ; le faisceau supérieur est constituée d'états t_{2g} localisés sur le site Cu formant une combinaison anti-liante avec Se4*p*. Ces deux groupes des états sont représentés, de façons différentes, dans la Figure 3.4.

La densité de charge spatiale, $\rho(E, \mathbf{r})$, est intégrée sur l'intervalle entre $(-10: -6)$ et $(-6: -3)$ eV. Les (deux) fonctions de $\mathbf{r}$ résultant sont tracées le long les lignes droites connectant un atome à l'autre (panneau principal de la Figure 3.4), et aboutissent à des isosurfaces relatives à une valeur de ρ convenablement choisie. La différence des états liants et anti-liants apparaît clairement. La disparition relative de la densité de charge le long de la liaison confirme le caractère anti-liant de Cu3*d*-Se4*p* au sein de l'intervalle $(-6: -3)$ eV. De plus, on reconnaît le caractère t_{2g} (par rapport au site de Cu) à partir de la forme quasi cubique de l'isosurface pour les états intégrés entre les bornes $(-6: -3)$ eV; voir le panneau droit inséré dans la Figure 3.4. En ce qui concerne le caractère liant Cu3*d*-Se4*p* au sein de l'intervalle $(-10: -6)$ eV, il est représenté dans l'insert gauche de la figure principale.

La BC est surtout formée par les états Sn5*p*+Se4*p*, avec un mélange des états

Tableau 3.5: Le tableau de référence [Botti *et al.*, 2011]: énergies de bandes interdites (E_g) obtenues par le calcul LDA pour divers phases de CZTSe et CZTS.

Structure	E_g (eV)			
	LDA	GGA+U	HSE	scGW
CZTS				
KS	0.09	0.86	1.52	1.64
ST	- 0.11	0.63	1.27	1.33
CZTSe				
KS	- 0.24	0.34	0.94	1.02
ST	- 0.41	0.15	0.75	0.87

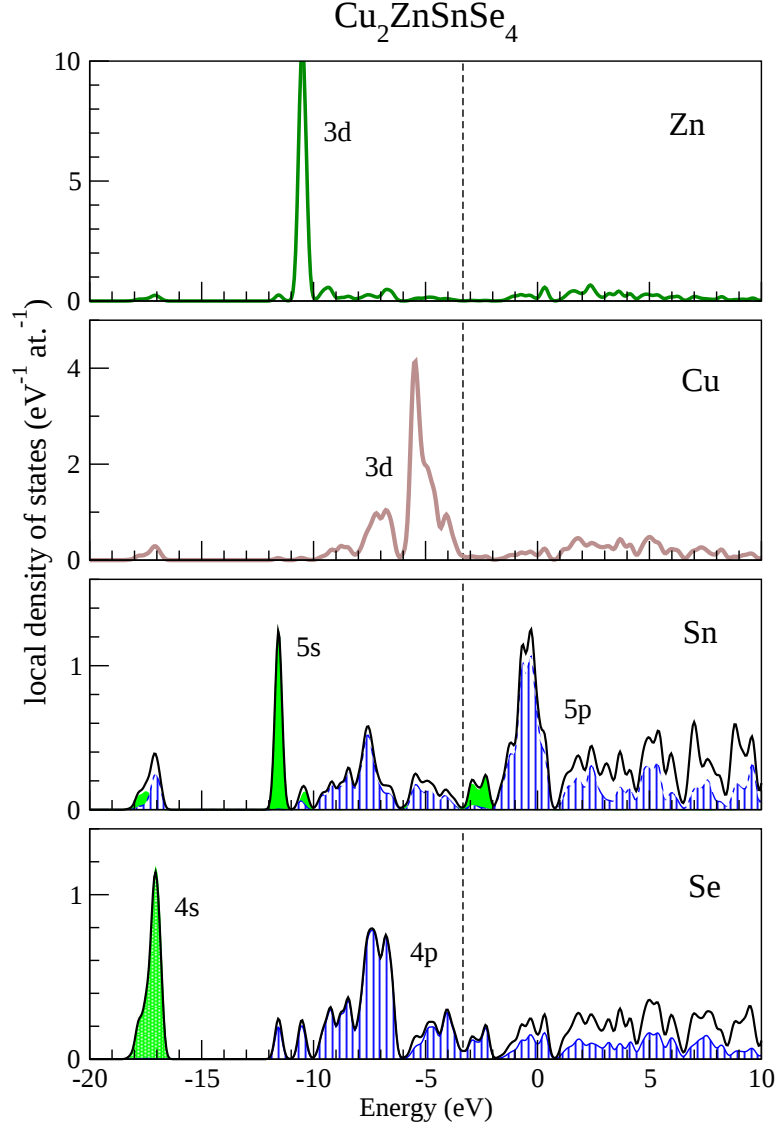


Figure 3.3: Densités des états partielles (normalisé par atome) dans CZTSe du type KS. La ligne pointillée joue un rôle du niveau de Fermi, séparant les états occupés des non-occupés. Un largeur artificiel de 0.2 eV est ajouté, pour mieux résoudre les pics.

supérieurs des autres atomes. En ce qui concerne l'interaction Sn-Se, la bande $\text{Sn}5p + \text{Se}4p$ est plutôt de type antiliant dans l'intervalle d'énergie $(-3 : -2)$ eV. Ceci est représenté dans le panneau droit de la Figure 3.5. En revanche, les états liants de $\text{Sn}5s + \text{Se}4p$ (occupés) se trouvent dans l'intervalle d'énergie $(-12 : -11)$ eV, comme indiqué dans le panneau gauche de la Figure 3.5. Les deux figures sont représentées par une isosurface de la densité de charge intégrée sur

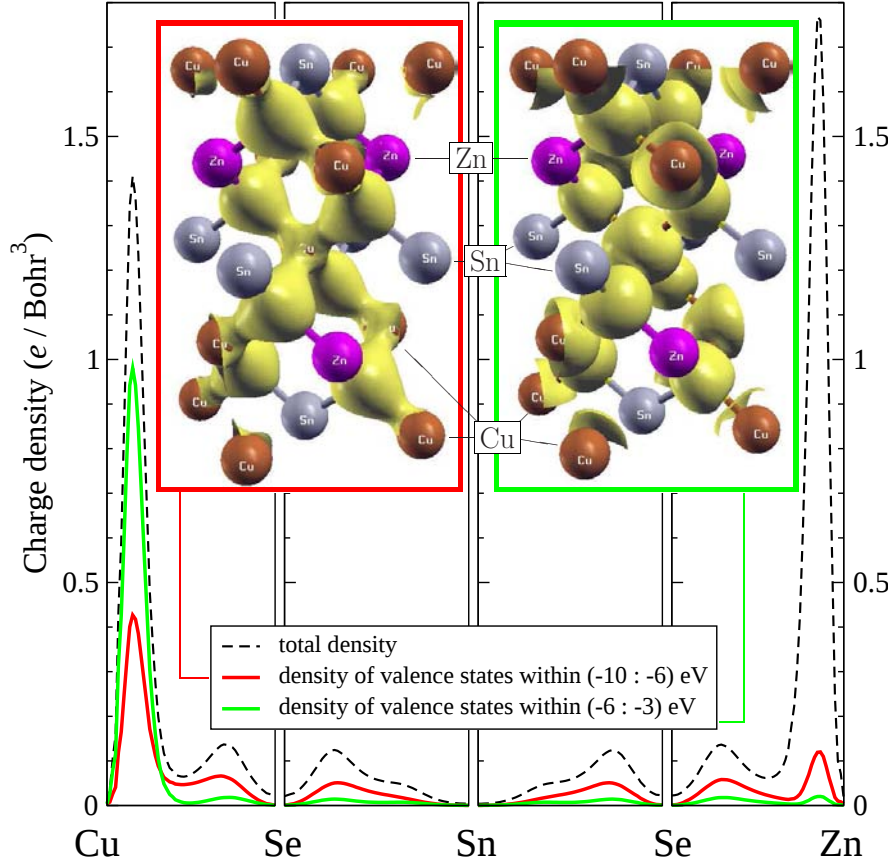


Figure 3.4: Profil de densité de charge (des états de valence) totale (ligne pointillée) et dans les deux intervalles d'énergie, $(-10 : -6)$ eV (ligne rouge) et $(-6 : -3)$ eV (ligne verte) le long des lignes de connection interatomiques. Encadrés: isosurfaces de deux densités intégrés (code de couleur correspondant).

les intervalles d'énergie correspondants.

On peut comparer notre résultat avec les calculs *ab initio* de la littérature. Persson [2010] a calculé les DOS de CZTS et CZTSe du type KS et ST avec la GGA d'après Engel et Vosko en utilisant le code VASP. Il a démontré qu'en général les quatre composés CZTS et CZTSe possèdent une distribution d'énergie assez similaire pour ce qui concerne des états propres. La figure DOS, tirée de Persson [2010] et reproduite sur le côté gauche de la Figure 3.6, indique les contributions des cations et du Se à la BV, ainsi que l'hybridation de cation-*s* et Se-*p* dans la BC.

Nakamura *et al.* [2010, 2011] ont calculé la densité des états partiels (PDOS) dans CZTSe de type KS en utilisant la LDA avec échange écranté (*screened exchange*; sX-LDA) et le code CASTEP. Leur résultats sont reproduits sur la

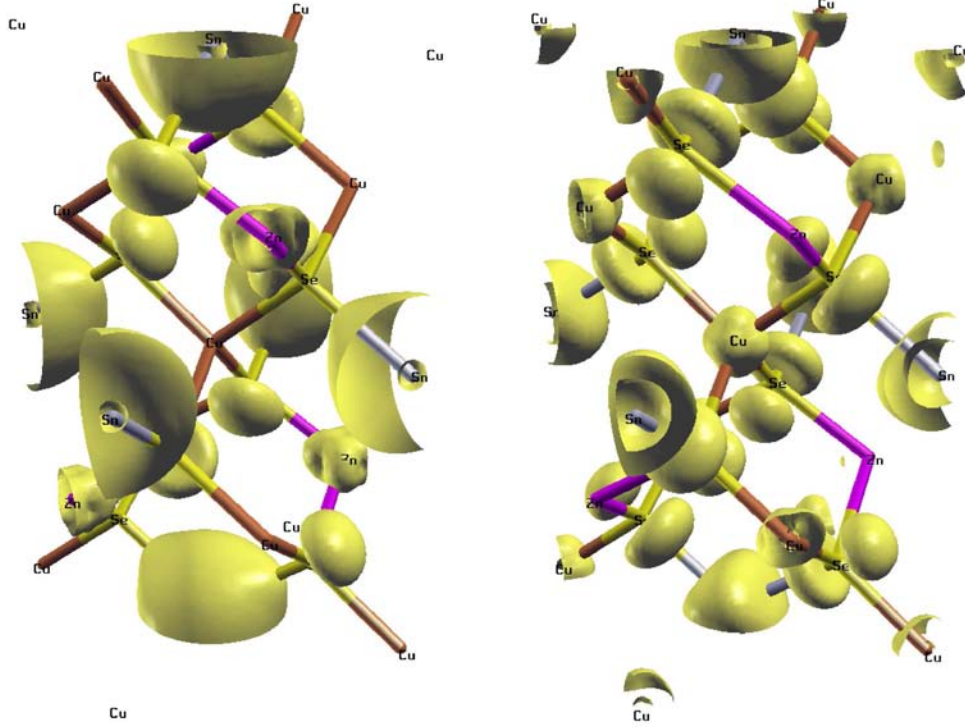


Figure 3.5: Densité spatiale des états de la BV de CZTSe (KS) dans l'intervalle d'énergie $(-12, -11)$ eV (panneau de gauche, états liants de $\text{Sn}5s\text{--Se}4p$) et dans l'intervalle d'énergie $(-3, -2)$ eV (panneau de droite, états antiliants de $\text{Sn}5p\text{--Se}4p$).

droite de la Figure 3.6.

La nature des liaisons chimiques peut encore être révélée par une analyse des fonctions propres de Kohn-Sham. Les indices des contours et isosurface pour certains d'entre elles à $\mathbf{k}=0$ sont montrés dans la Figure 3.7.

Parmi les 31 bandes occupées avec les états $\mathbf{k}=0$, les deux supérieures sont doublement dégénérées et ont à peu près la même composition. Elles ne diffèrent que par leur orientation spatiale des lobes t_{2g} de Cu et Zn vers $\text{Se}4p$ (toujours dans les états antiliants). Regardons attentivement les états immédiatement au-dessous ou au-dessus de la bande interdite.

La bande Nr 29 possède l'énergie -3.72 eV en Γ , de 0.36 eV inférieure au sommet de la BV (les bandes électroniques 30 et 31). On peut constater que le caractère de l'état électronique correspondant à la bande 29 est non-liant, en ce qui concerne l'interaction $\text{Se}4p - \text{Cu } e_g$ ainsi que $\text{Se}4p - \text{Zn } e_g$. De plus, on observe des états anti-liants dans le couple $\text{Se}4p - \text{Sn}5s$, car leur fonction d'onde combinée monte vers le Se et descend vers le Sn, en traversant le zéro. En ce qui concerne la bande numéro 30 de la BV, dont l'énergie est -3.36 eV, on constate

des états non-liants entre Se4p et Cu t_{2g} et aussi entre Se4p et Zn e_g .

Dans la Figure 3.7 apparaît également la 33ème bande de la BC avec pour l'énergie -1.75 eV au Γ . On peut y discerner les états Sn5p avec leurs lobes reliés à Se4p dans un motif harmonieux mais compliqué. Les états plus élevés de la BC reçoivent également une contribution importante de Sn5p et Se4p, assez complexe à déchiffrer..

L'analyse ci-dessus de la liaison chimique dans CZTSe-KS suit quasiment celle de [Paier et al. \[2009\]](#). Nous pouvons aussi comparer notre résultat sur les densités de charge à celui de [Nakamura et al. \[2011\]](#) dont une représentation est donnée dans la Figure 3.8. Cette figure montre les densités de charge de l'électron dans les orbitales au sommet de la BV (à gauche) et au bas de la BC (à droite). On constate que, dans le premier cas, les électrons sont localisés autour des atomes

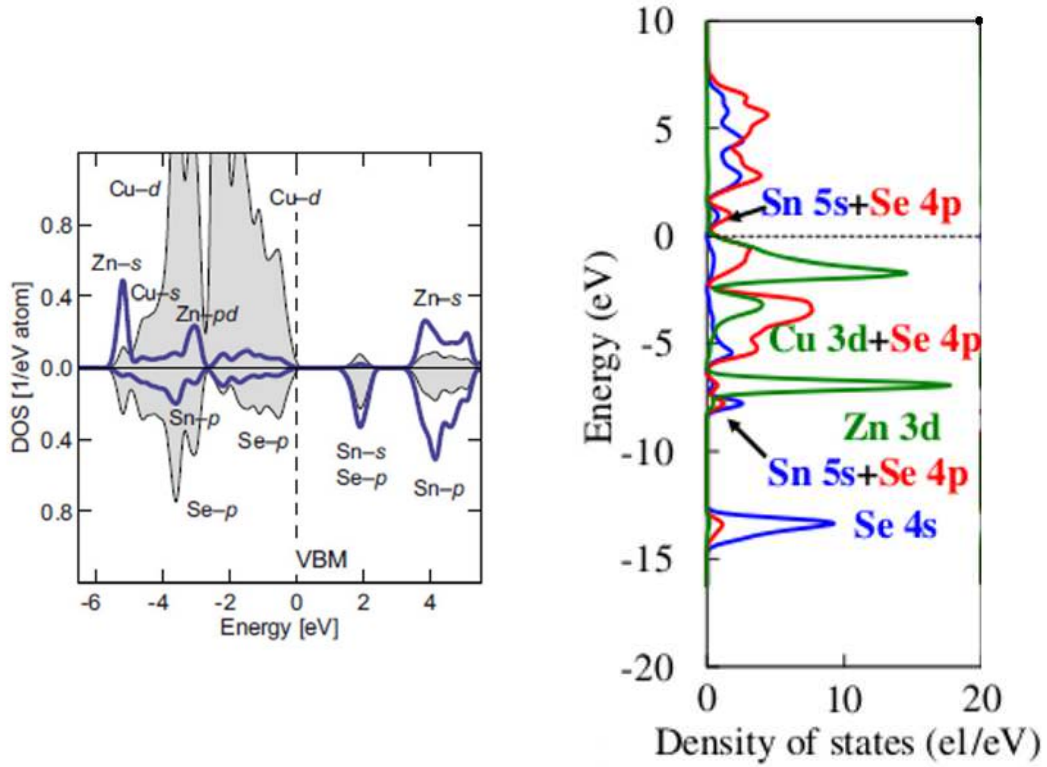


Figure 3.6: A gauche: DOS de CZTSe de type KS extraite de [\[Persson, 2010\]](#), présentée pour un élargissement type Lorentzien de 0.1 eV. La zone grise représente la contribution de l'anion (Se) et la ligne épaisse bleue représente l'atome Sn. L'énergie est appelée le maximum de la bande de valence (VBM) (ligne verticale en pointillés). A droite: PDOS de CZTSe de type KS extraite de [Nakamura et al. \[2011\]](#).

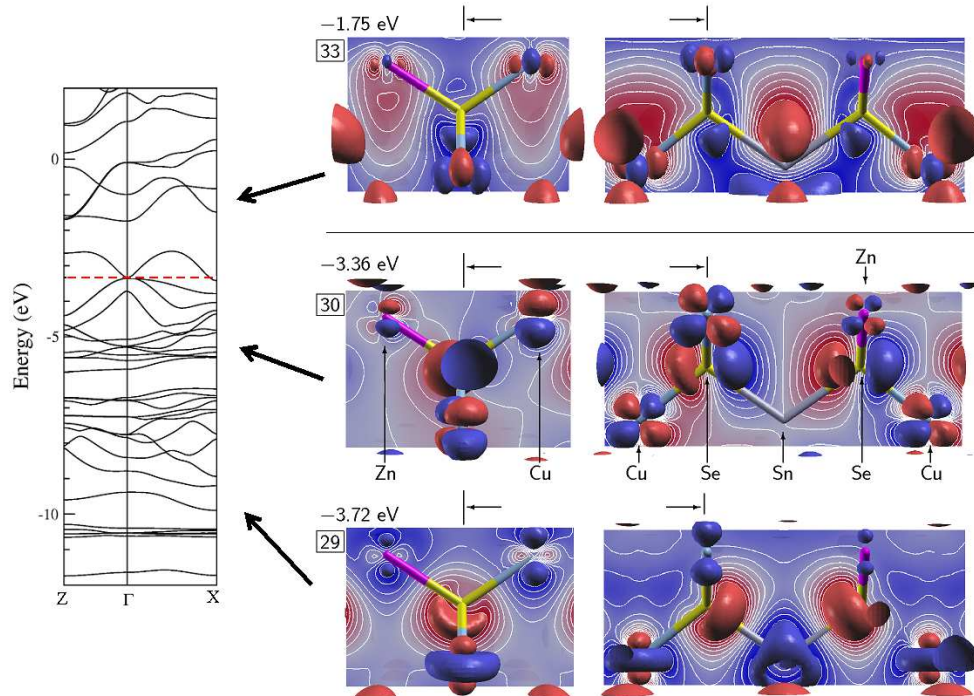


Figure 3.7: Isosurfaces (à $\pm 0.05 \text{ \AA}^{-3}$) et contours (de 0.05 à -0.05 ; écart linéaire de $0.01 \text{ \AA}^{-3}$; différentes couleurs indiquent les valeurs positives/négatives) des fonctions de Kohn-Sham sélectionnées au centre de la ZB. Les indices de bande (nombre de bandes occupées: 31) sont présentés dans des inserts sur la gauche, à côté des énergies de bande correspondante. Les diagramme gauche/droite sont affichés pour différents plans de coupe de même prisme rectangulaire, choisi pour inclure tous les types d'atomes. La trace des plans de coupe et la direction d'observation sont indiquées sur la partie supérieure de chaque représentation associée.

Cu et Se, mais on ne voit rien sur l'atome Sn et rien non plus dans la bande numéro 30 de notre figure 3.7. Les densités de charge relatives aux orbitales les plus basses de la BC sont localisées autour des atomes Sn et Se. La densité de charge est faible également autour de l'atome Zn dans la bande numéro 33 de notre figure 3.7.

Les calculs de la structure électronique dans le cadre de DFT permettent de comprendre les liaisons chimiques et la composition de l'état fondamental. Le problème du "gap négatif", ou de la sous-estimation de la bande interdite, empêchent d'utiliser ces résultats pour l'interprétation des propriétés optiques. Par contre, les propriétés vibrationnelles, dans le cas où l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) est valide, peuvent être déduites des calculs DFT concernant l'état fondamental.

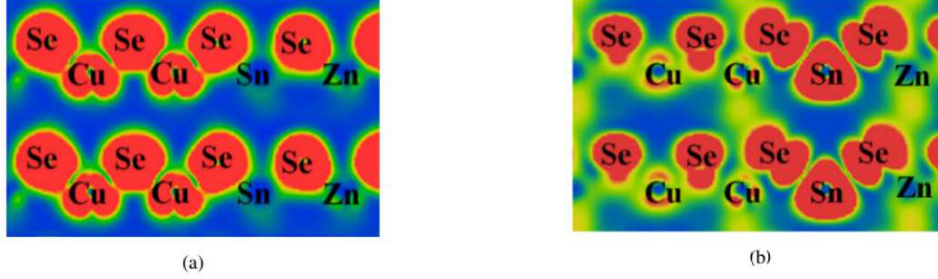


Figure 3.8: Les densités de charge de l'électron dans CZTSe-KS, d'après le calcul réalisé par Nakamura *et al.* [2011] (a): l'état au sommet de la BV; (b): l'état au fond de la BC.

3.4 Dynamique de réseau (phonons)

Dans cette section notre attention se porte sur les propriétés vibrationnelles de CZTSe des types KS et ST. Nous avons calculé les densités des modes de vibration au centre de la ZB. Nous comparerons les spectres de phonons et la structure des modes de vibration entre les phases KS et ST de CZTSe afin d'étudier l'effet de la connectivité, variable d'une structure à l'autre à une composition donnée. Nous comparerons aussi nos résultats à ceux de CIS de type chalcopyrite dans lequel les sites Sn et Zn se trouvent occupés par l'indium. Les modes de phonons de CIS ont été calculés par Łażewski *et al.* [1999] et par Postnikov and Yakushev [2004]. Les environnements premiers voisins autour d'une espèce atomique donnée sont identiques dans KS et ST; mais l'arrangement et la connectivité des voisins diffèrent à plus longue portée. Par conséquent, les constantes de force et les spectres de vibration sont peu différents. Il semble néanmoins possible de pouvoir distinguer les deux phases d'après leurs spectres de vibration.

Pour tester les spectres de vibration calculés, une comparaison est faite, dès que possible, avec les spectres de diffusion Raman. Ces derniers renseignent sur les fréquences des modes au centre de la ZB. Cette information est accessible par le calcul au moyen d'une projection des modes calculés à ($\mathbf{Q} = 0$), comme décrit en équation (2.41). Les modes acoustiques ne se propagent pas au centre de la ZB, $\omega(\mathbf{q}=0) = 0$. Ce sont les modes optiques qui nous intéressent, qui, typiquement correspondent aux vibrations en opposition de phase des sous-réseaux cationique et anionique.

Les calculs des fréquences de vibration au centre zone se font directement en utilisant les constantes de forces obtenues par la méthode de déplacement finis (équation 2.29) dans une cellule primitive de 8 atomes. Donc, on obtient $8 \times 3 = 24$ modes de vibration au total dont 21 modes de vibration optiques. Pour

la plupart des modes, au moins ceux impliquant la vibration des cations, il est possible de distinguer entre déplacements dans le plan (x, y) , et le long de z .

La Figure 3.9 montre la densité d'états des modes de vibration projetée à $\mathbf{q} = 0$ dans les phases KS et ST de CZTSe. Pour comparaison, les spectres ont été aussi calculés pour le composé CIS. Les fréquences expérimentales détectées par la diffusion Raman pour le dernier système sont indiquées dans la Figure 3.9 par des barres verticales [Postnikov and Yakushev, 2004]. En accord avec les résultats de Łażewski *et al.* [1999] (qui concernent néanmoins la densité d'états totale des modes), le spectre de vibration de CIS (voir la Fig. 3.9, panneau supérieur) correspond à trois groupes principaux de lignes. Le premier groupe, concernant essentiellement les vibrations de Cu+In, se trouve situé aux alentours de 70 cm^{-1} . Le deuxième groupe correspond à un mode isolé de Cu+In à 170 cm^{-1} . Le dernier groupe localisé entre 200 et 250 cm^{-1} , identifie un ensemble de raies impliquant de façon complexe Cu, In et Se. Il y a un accord satisfaisant avec les données expérimentales pour ce qui concerne positionnement des pics, malgré certains décalages pour les fréquences les plus élevées (il semble que le calcul sous-estime certaines fréquences expérimentales par d'environ 8%). Il est instructif d'étudier comment ces modes seront affectés lorsque les cations In se trouveront remplacés par Sn et Zn, avec la réduction de symétrie que cela entraînera.

Modes de CZTSe-kesterite

En regardant les spectres de vibration de la kesterite (voir la Fig. 3.9, panneau au milieu) on observe que les trois groupes principaux de lignes sont conservés. Par ailleurs, l'atome indium est remplacé par Sn et Zn sans décalage en fréquence. Aussi, la contribution de Se est présente dans toute la gamme pour chaque composé. Cependant, il existe des différences remarquables entre CIS et CZTSe-KS: La bande basse fréquence (entre 50 et 100 cm^{-1}) devient plus large et plus structurée dans la KS, de plus, la contribution de Cu se trouve est tronquée côté haute fréquence et remplacée par un grand pic provenant surtout des vibrations de Zn.

La Figure 3.10 montre la densité totale des modes de vibration, calculée d'après l'équation (2.39), pour CZTSe-KS, en comparaison avec CIS. Le paramètre d'élargissement artificiel est choisi plus faible en Figure 3.10 qu'en Figure 3.9, afin de mieux résoudre la structure fine. Les différences entre les deux phases semblent moins prononcées que dans la Figure 3.9. En effet, la bande basse fréquence de la chalcopirite et de la KS correspondent à quatre pics dégénérés selon 2-1-2-1 par l'ordre croissant des fréquences. Les contributions de Cu à ces pics sont à peu près les mêmes dans les structures chalcopirite et KS. De plus, l'effet combiné de Zn et de Sn ressemble à peu près à celui de l'In.

Les schémas de vibration de certains modes au sein de la structure KS sont

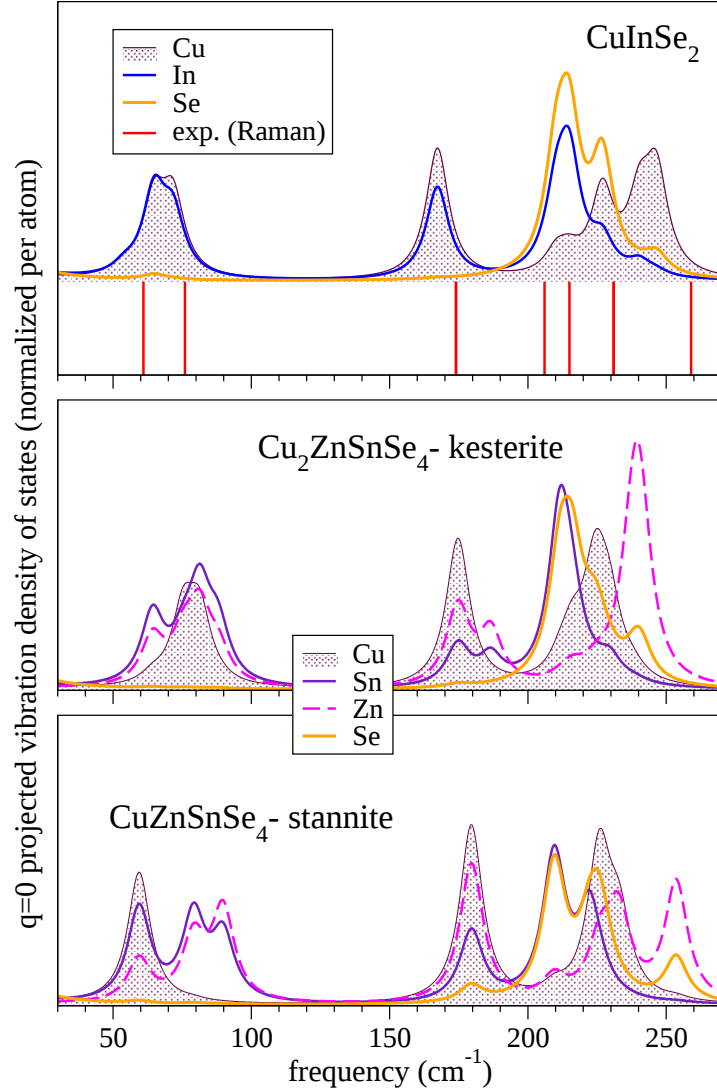


Figure 3.9: Densités des modes de vibration projetées à $\mathbf{q} = 0$ (équation 2.41) pour les atomes constitutants de CZTSe des types KS (panneau du milieu) et ST (panneau plus bas), comparées à celle de CuInSe₂ (CIS) de type chalcopyrite (panneau haut). Les fréquences détectées par diffusion Raman pour CIS sont indiquées par des barres verticales [Postnikov and Yakushev, 2004].

représentés dans la Figure 3.11. Une brève description de chaque mode est donnée dans les tableaux 3.6 et 3.7.

Parmi les six premiers modes montrés dans la Figure 3.11, ceux relevés à 64 et 81 cm⁻¹ sont doublement dégénérés. Ils correspondent au déplacement des cations dans le sens (x, y) . La différence entre ces deux modes est que dans le mode à

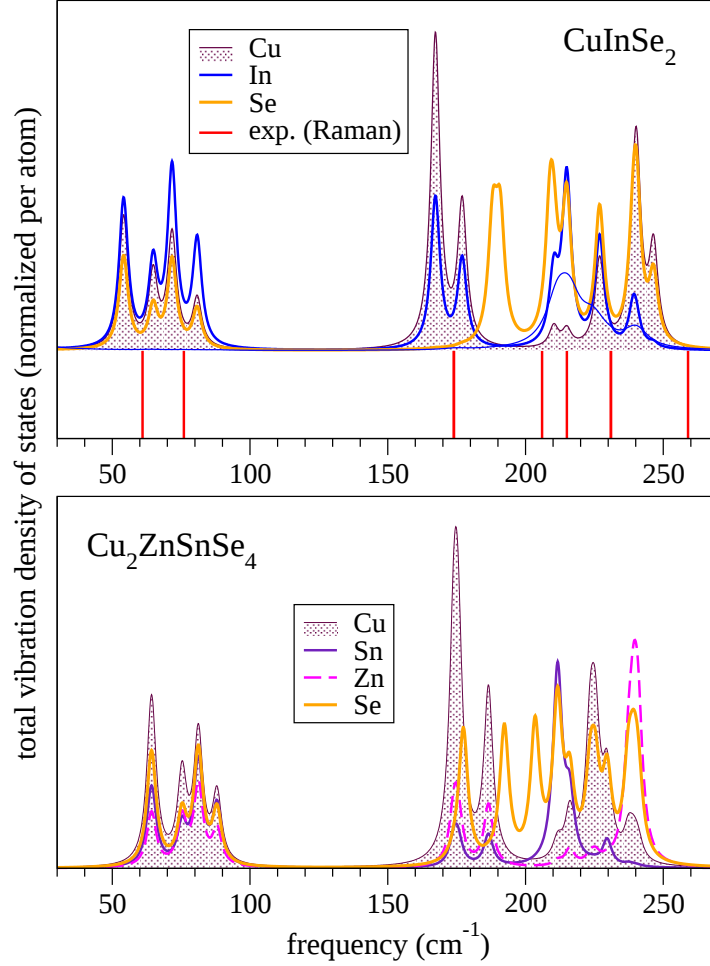


Figure 3.10: Similaire à la Figure 3.9, avec une densité totale des modes calculée au moyen de l'équation (2.39).

64 cm^{-1} , le plan Cu-Sn se déplace dans le sens opposé au plan Cu-Zn, alors que dans le mode à 81 cm^{-1} , tous les déplacements de Cu dans les deux plans Cu-Sn et Cu-Zn sont opposés au Sn et au Zn. Les deux autres modes basse fréquence, relevés à 75 et 88 cm^{-1} , sont caractérisés par un déplacement des cations le long de z . Pour le premier de ces modes (le mode numéro 6), tous les atomes de Cu se déplacent en opposition par rapport aux atomes de Zn et Sn. Par contre, dans le mode à 88 cm^{-1} , les Cu qui sont dans le plan Cu-Sn vibrent en phase avec les Zn, tandis que les Cu des plan Cu-Zn vibrent ensemble, contre les atomes de Sn. En raison de la différence entre les cations Zn et Sn, les modes extrêmes en fréquence, pointés à 64 et 239 cm^{-1} , dont les homologues n'étaient pas Raman actifs dans la structure chalcopyrite, devraient devenir observables dans la structure KS. La

Tableau 3.6: Caractérisation des modes de vibration calculés pour CZTSe-KS. La colonne “description” se réfère aux plans (001) (Cu,Sn) ou (Cu,Zn), par exemple Cu+Sn, lorsque les deux cations d’un plan donné vibrent en phase et Cu−Sn, quand ils vibrent en opposition de phase . Pour les modes dégénérés (cf. première colonne), un seul figure dans le tableau; le second mode peut être obtenu par une commutation ($x \leftrightarrow y$). Le label “muet” pour la vibration de Se indique que le mode en question est entièrement symétrique vis-à-vis quatre atomes de Se dans la cellule unité, et donc sans effet sur le moment dipolaire associé.

Mode	Fréquence	
Nr	(cm^{-1})	description
4,5	64	Cu+Sn $\parallel$ [110], contre Cu+Zn
6	75	all Cu $\parallel$ [001]; Zn et Sn $\parallel$ [00 $\bar{1}$]; Se dans (x, y)-plan, muet
7,8	81	Cu−Sn $\parallel$ [$\bar{1}$ 10]; Cu−Zn $\parallel$ [110]; deux des quatre Se $\parallel \pm$ [001]
9	88	Cu−Sn $\parallel$ [001]; Cu−Zn $\parallel$ [00 $\bar{1}$]; Se dans (x, y)-plan, muet
10,11	174	Cu−Sn $\parallel$ [110]; Cu−Zn $\parallel$ [$\bar{1}$ 10]; Se muet
12	178	Se-seul mode (muet) symétrique
13	187	Cu+Sn $\parallel$ [001]; Cu+Zn $\parallel$ [00 $\bar{1}$]; Se muet
14	192	Se-seulement dans le (x, y)-plan; muet
15	203	Se-seulement; muet
16,17	211	Sn $\parallel$ [110]; vibration longitudinale de Se contre Sn dans les chaînes -Sn-Se-Cu-Se-Sn-
18	216	Tous les cations Cu, Zn, Sn $\parallel$ [001], contre Se
19,20	224	Cu+Sn $\parallel$ [110]; Cu+Zn $\parallel$ [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]; la vibration de Cu est prédominante et le Cu vibre contre la moitié de Se.
21	230	Cu−Sn $\parallel$ [001]; Cu+Zn $\parallel$ [001]; contribution nette de Se
22	237	Cu−Zn $\parallel$ [001]; Se dans (x, y)-plan
23,24	239	Zn $\parallel$ [$\bar{1}$ 10]; vibration longitudinale de Se contre Zn (+); dans les chaînes -Cu-Se-Zn-Se-Cu-

somme vectorielle des déplacements de Se est égale à zéro pour ces quatre modes, ce qui annule la densité de vibration de Se projetés à $\mathbf{q}$ dans toute la partie inférieure du spectre (voir la Fig.3.9), alors que le déplacement relatif de chaque atome de Se reste conséquent (voir la Fig.3.10).

Il est intéressant maintenant de discuter la nature de la dégénérescence pour les deux modes 7 et 8 dessinés entre autres dans la Figure 3.11. On remarque deux familles de chaînes similaires, -Cu-Se-Sn-Se-Cu-, qui traversent le réseau selon la direction $[1 \pm 1 0]$. Leur orientation varie de 90° en passant d’un plan (Cu, Sn) au plan suivant, qui se place $\frac{c}{2}$ là-dessous. Les deux chaînes en question flanquent le fragment du cristal représenté dans la Figure 3.11. Pour ce qui concerne la chaîne “inférieure”, la vibration de Se S’effectue perpendiculairement au plan (Cu,Sn),

Tableau 3.7: Idem au tableau 3.6, pour la structure CZTSe-ST. δ en troisième coordonnée signifie une déviation marquante hors du plan (x, y) . Parmi les modes 21-23, l'identification des deux modes véritablement dégénérés est compliquée par une dégénérescence occasionnelle avec le troisième mode.

Mode	Fréquence	
Nr	(cm^{-1})	description
4,5	60	Zn+Sn $\parallel$ $[100]$, contre Cu+Cu
6	72	Cu–Cu $\parallel$ $[001]$; Se dans (x, y) -plan, muet
7	79	Zn–Sn $\parallel$ $[001]$; Se presque dans le (x, y) -plan, muet
8,9	90	Zn–Sn $\parallel$ $[010]$; Cu–Cu $\parallel$ $[100]$; Se $\parallel$ $\pm[001]$, muet
10	175	Se-seul mode (muet) symétrique
11,12	180	Zn–Sn $\parallel$ $[11\delta]$; Cu–Cu $\parallel$ $[\bar{1}1\bar{\delta}]$; Se muet
13	180	Zn $\parallel$ $[\bar{1}0\delta]$; Cu–Cu $\parallel$ $[01\bar{\delta}]$
14	196	Se-seulement dans le (x, y) -plan; muet
15	203	Se-seul mode (muet) symétrique
16,17	209	Zn+Sn $\parallel$ $[110]$, contre (la moitié de) Se; vibration longitudinale dans les chaînes Zn-Se-Sn-Se-Zn
18	222	Tous les cations Cu, Zn, Sn $\parallel$ $[001]$, contre Se
19,20	226	Cu $\parallel$ $[1\bar{1}0]$, contre la moitié de Se; vibration longitudinale dans les chaînes Cu-Se-Cu-Se-Cu
21	232	Zn $\parallel$ $[1\bar{1}0]$; Cu–Cu $\parallel$ $[001]$; Se muet
22	232	Zn $\parallel$ $[1\bar{1}0]$; deux Cu $\parallel$ $[\bar{1}00]$ et deux $\parallel$ $[010]$
23	232	Zn $\parallel$ $[110]$; Cu grosso modo opposé; deux Se contre Zn et deux autres Se contre Cu
24	254	Zn $\parallel$ $[001]$; Se dans le $\parallel$ opposé aux liaison Zn-Se

tandis que dans le cas de la chaîne -Cu-Se-Sn-Se-Cu- “supérieure”, les atomes Se restent immobiles. A noter que les atomes Cu et Sn vibrent perpendiculairement à la première chaîne et parallèlement à la deuxième. Dans le mode 8, le motif de vibration par rapport aux deux chaînes s'inverse; cela n'est pas surprenant compte tenu du fait que les deux modes sont évidemment dégénérés (même si SIESTA ne prend pas en compte la symétrie).

A noter que les atomes de Se se trouvent incorporés, via deux autres liaisons, dans les chaînes Zn-Se-Cu-Se-Z, selon un schéma de coordination impliquant les deux systèmes de chaînes Zn-Se-Cu-Se-Zn et Cu-Se-Sn-Se-Cu perpendiculaires entre elles. Ces deux systèmes des chaînes interfèrent via les pulsations $\pm z$ des atomes de Se les connectant. Dans les chaînes du second type, les pulsations de Se perpendiculaires à la chaîne repoussent/attirent les atomes Zn et Cu le long de la chaîne. Les deux modes 7 et 8 vibrant à la fréquence 81 cm^{-1} sont dégénérés,

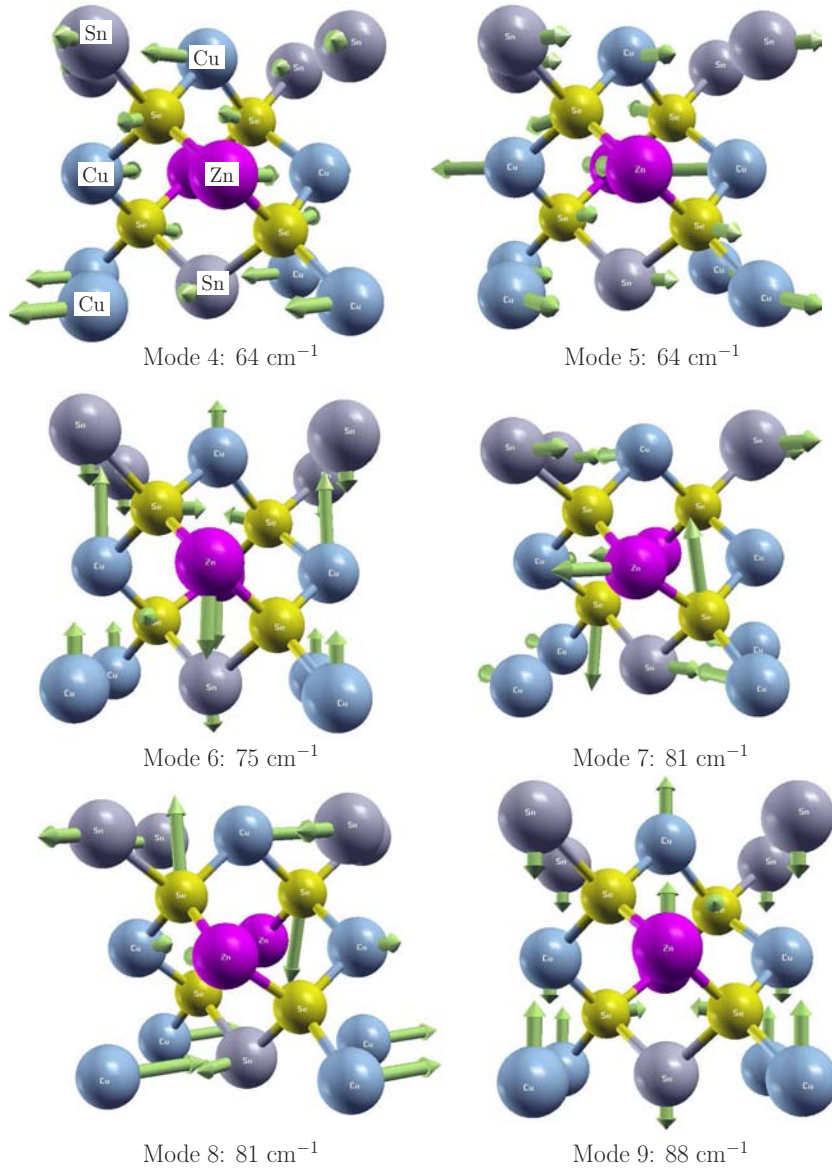


Figure 3.11: Motifs de vibration des six premiers modes de CZTSe de type KS.

comme cela a été déjà dit, en raison de la symétrie tétragonale. La Figure 3.11 montre que pour chacun des deux modes, deux atomes de Se bougent en sens opposés tandis que les deux autres sont immobiles; évidemment toute combinaison de ces modes dégénérés est également solution.

Passons maintenant à la discussion des modes du groupe intermédiaire (entre

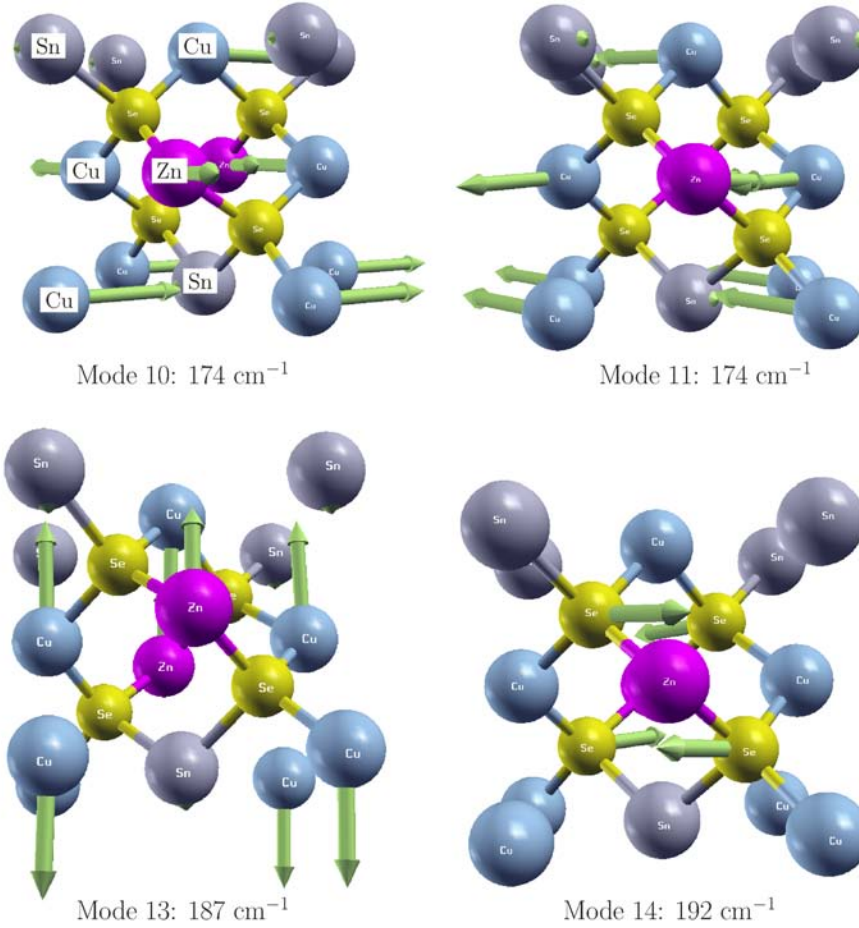


Figure 3.12: Motifs de vibration des modes “intermédiaires” (situés entre 150 et 200 cm^{-1}) de la structure CZTSe de type KS.

150 et 200 cm^{-1}) dans le spectre de vibration (voir la Fig.3.9) reporté dans la Figure 3.12. Les modes les plus bas (10 et 11) à 174 cm^{-1} , doublement dégénérés, correspondent à un déplacement de tous les cations dans le plan (x, y) . Les atomes de Cu des plans consécutifs (plan Cu-Zn et Cu-Sn) se déplacent contre les atomes de Zn et Sn respectivement le long d’une direction variable d’un plan à l’autre. Il existe donc une composante en phase pour le déplacement de Cu et il en résulte un pic intense en centre de zone. Le mode suivant à 187 cm^{-1} correspond à un déplacement de tous les cations le long de z avec tous les cations du plan Cu-Sn se déplaçant contre ceux du plan Cu-Zn. Ce mode est un mode silencieux dans la chalcopyrite et doit être visible dans la KS. Le dernier mode

intermédiaire (le mode 14 à 192 cm^{-1}) correspond au déplacement de Se le long de (x, y) , les cations restant immobiles. Ce mode est silencieux dans la structure KS. Parmi les modes intermédiaires, il y en a deux (à 174 et 187 cm^{-1}) qui impliquent fortement Zn.

Le groupe supérieur de raies commence par les modes dégénérés 16 et 17 à 211 cm^{-1} , caractérisés par le déplacement de Sn contre Se dans le plan (x, y) avec une contribution modérée de Cu et Zn. La différence des masses de Sn et d'In étant faible, la fréquence de ce mode est la même que dans la chalcopirite. On voit dans la Figure 3.13 que le motif de vibration des modes 16 et 17 n'inclue que les Sn et Se des chaînes -Cu-Se-Sn-Se-Cu-, se déplaçant en contre-sens le long de ces chaînes.

Le mode suivant à 216 cm^{-1} est pratiquement le mode TO net, polarisé $\parallel z$. Dans ce mode, tous les cations se déplacent en phase, contre tous les anions. Nous remarquons la proximité de cette fréquence avec celle du mode TO du système binaire ZnSe (à 205 ou 207 cm^{-1} d'après Szybowicz *et al.* [2003] et Pagès *et al.* [2000] respectivement). Sans surprise, la contribution du sélénium dans ce mode est la plus forte.

Les modes suivant sont les modes 19 et 20 à 224 cm^{-1} , doublement dégénérés (cf. Tab.3.6). La vibration prédominante est celle de l'atome Cu positionné au coin de ses voisins Se. Un autre mode intéressant à 230 cm^{-1} (Nr 21) est absent dans la chalcopirite. Dans ce mode, les atomes de Cu et Zn vibrent en phase le long de z , contre Sn. Dans le mode 22 à 237 cm^{-1} , les plans Cu-Sn sont quasiment immobiles, alors que dans les plans Cu-Zn, le Cu vibre vis-à-vis de l'atome Zn le long de z . Ce mode, non plus, n'est pas observable dans la chalcopirite. Il coïncide avec le mode de plus haute fréquence (239 cm^{-1}), doublement dégénéré, qui correspond au déplacement quasi rigide des plans Cu-Sn et Cu-Zn le long de (x, y) avec rotation de 90° d'un plan à l'autre. La Figure 3.13 montre les schémas de vibration des 6 modes haute fréquence de CZTSe de type KS. En fait, les deux derniers modes à 239 cm^{-1} correspondent à la plus grande fraction de vibration de Zn, et, à ce titre, ils devraient être affectés par la concentration de Zn lors de la substitution de Zn par Cd. Ce comportement semble d'être confirmé par l'expérience.

Examinons maintenant les spectres de vibration expérimentaux. Altosaar *et al.* [2008] ont étudié la structure CZTSe (en poudre, sans préciser le type de structure) par spectroscopie Raman. Le spectre Raman de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnSe}_4$ (à température ambiante) a révélé un pic principal à 173 cm^{-1} et un autre pic à 196 cm^{-1} dont la position est peu fonction de x . Le troisième pic, moins intense, situé dans la région entre 231 et 253 cm^{-1} dépend, quant à lui, de x (une fréquence élevée correspond à une concentration accrue de Cd). Le spectre original de Altosaar *et al.* [2008] est montré dans la Figure 3.14. Les modes candidats tirés de nos calculs premiers principes susceptibles d'être identifiés avec les deux raies

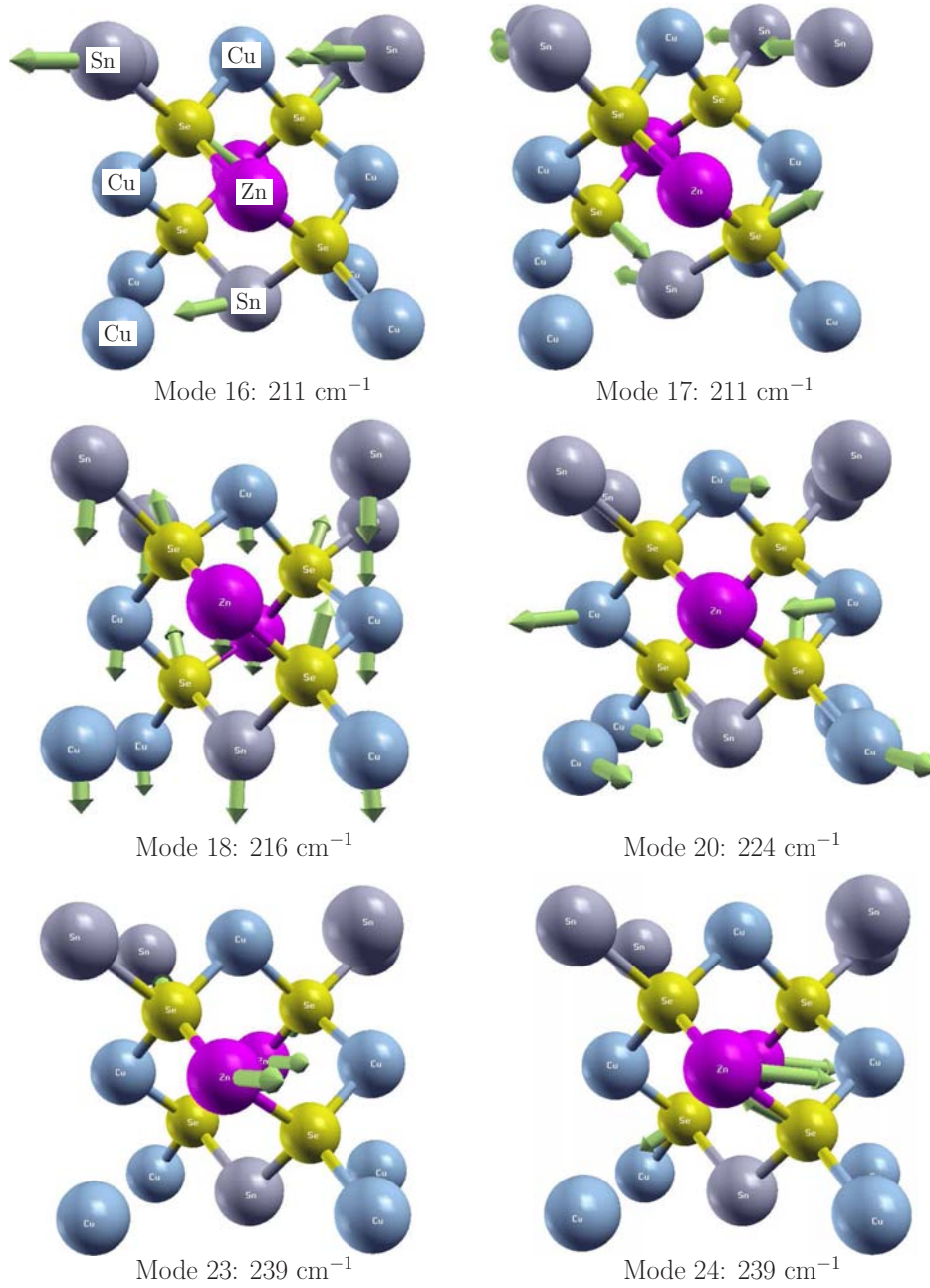


Figure 3.13: Motifs de vibration des modes “supérieurs” (ceux entre 200 et 250 cm^{-1}) de la structure CZTSe de type KS.

expérimentales les plus intenses sont les modes (10, 11) à 174 cm^{-1} et le mode 13 à 187 cm^{-1} , respectivement. Le troisième mode semble être situé plus haut dans les spectres calculés (cf. modes 23,24 à 239 cm^{-1}); ils sont caractérisés

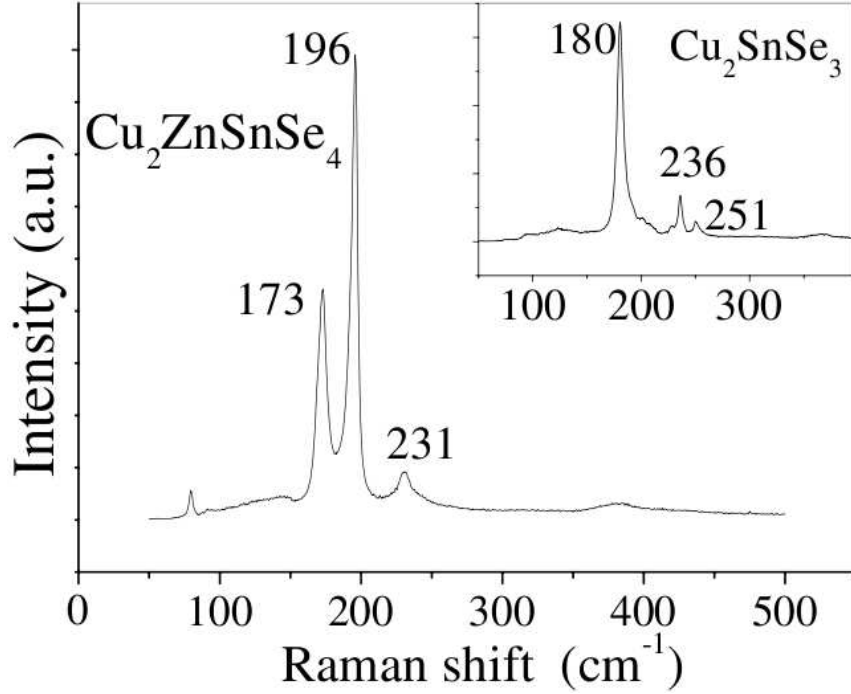


Figure 3.14: Spectre de Raman de poudre monograin CZTSe extrait de [Altosaar et al. \[2008\]](#). Le spectre de Raman polycristallin Cu_2SnSe_3 est montré dans le coin supérieur droit.

par une forte contribution du Zn et donc sont susceptibles de voir leur position varier lors de la substitution de Zn par son homologue plus lourd, Cd. Le spectre Raman de la Figure 3.14 montre aussi un pic à environ 80 cm^{-1} en parfait accord avec nos modes théoriques Cu-Zn-Sn aux fréquences 75 et 81 cm^{-1} . L'encadré de cette figure montre aussi le spectre Raman de Cu_2SnSe_3 , à discuter en détail au chapitre suivant.

[Luckert et al. \[2011\]](#) ont étudié les propriétés optiques des couches minces de CZTSe. Il ressort que dans les spectres Raman enregistrés à température ambiante, les modes à 169, 173, 196.6 et 234 cm^{-1} sont présents, comme déjà indiqué par [Grossberg et al. \[2009\]](#), qui ont étudié les propriétés optiques des poudres monograin de CZTSe. En fait, notre calcul *ab initio* des phonons de CZTSe est en accord avec [Grossberg et al. \[2009\]](#), dont le spectre est reproduit en Figure 3.15. A côté de cette figure, la contribution de Se à la densité des modes à $\mathbf{q} = 0$ est également reportée, comme dans le panneau central de la Figure 3.9, mais avec une meilleure résolution.

On constate que l'ordre des fréquences des cinq pics détectés par spectre de Raman est le même que dans notre calcul. Cependant, il existe un petit décalage entre nos pics et les pics expérimentaux. Il est remarquable que l'écart

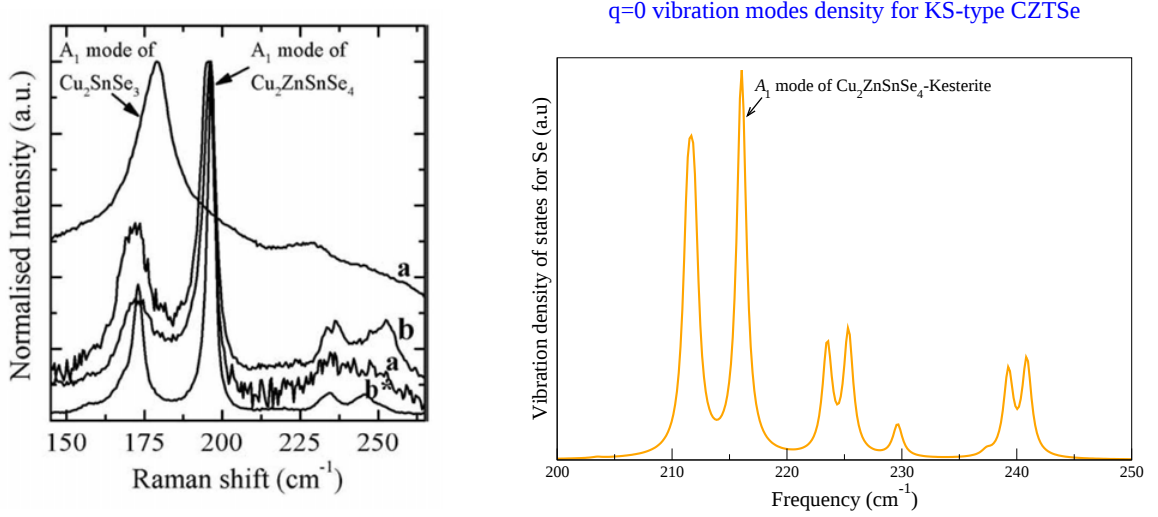


Figure 3.15: Panneau gauche: spectre de Raman de CZTSe-KS, extrait de [Grossberg et al. \[2009\]](#). Panneau droit: densité des modes projetés à $\mathbf{q} = 0$ d'après le calcul SIESTA.

des fréquences entre les valeurs théoriques et expérimentales est stable. Parmi les modes *ab initio*, la raie la plus intense, qui semble correspondre au mode A_1 du spectre expérimental, est située à 216 cm⁻¹. Parmi les fréquences reportées par [Grossberg et al. \[2009\]](#) (167, 173, 196, 231 et 245 cm⁻¹), la troisième raie la plus intense est attribuée au mode A_1 , que l'on peut identifier avec le mode à 216 cm⁻¹ de notre calcul. Le décalage de 20 cm⁻¹ n'est pas anormal, car il est connu que la LDA surestime la constante de force.

Il faut mentionner que dans notre article [[Mortazavi Amiri and Postnikov, 2010](#)], nous avons comparé notre calcul *ab initio* avec les valeurs expérimentales sur la base des fréquences sans encore pouvoir identifier le mode A_1 . Ensuite, nous avons réussi à identifier le mode A_1 .

Modes CZTSe-ST

Venons-en maintenant aux résultats de phase ST (cf. Fig. 3.9, panneau inférieur). Les spectres des phonons relatifs à cette structure sont moins ressemblants à ceux de CuInSe₂ que ceux de la phase KS, bien que les gammes de fréquences demeurent quasiment inchangées. Cette différence provient d'une altération de la séquence cationique plan par plan : Cu-seulement/Zn+Sn dans la ST, et Cu+Zn/Cu+Sn dans la KS, alors même que le voisinage local de chaque anion est le même. Pour mieux apprécier la différence, il faut noter que les chaînes

Cu-Se-Sn-Se-Cu et Cu-Zn-Se-Se-Cu traversent la KS le long de $[\bar{1}10]$ et $[110]$. Dans la ST, les chaînes de même orientation sont Cu-Se-Cu-Se-Cu et Zn-Se-Sn-Se-Zn. En fait, les chaînes considérées comme caractéristiques de la KS peuvent être retrouvées dans la ST, à ceci près que dans la ST les chaînes ne sont pas planaires mais coudées.

Nous détaillons ci-après la composition des modes dans la ST et la comparons à celles de KS. Tout d'abord, nous nous intéressons aux six premiers modes de cette structure, montrés dans la Figure 3.16.

Deux modes de ce groupe sont dégénérés, les modes 4 et 5 à 60 cm^{-1} et les modes 8 et 9 à 90 cm^{-1} . Une observation similaire a déjà été faite à propos des six premiers modes de KS. En fait, dans le mode à 60 cm^{-1} , le plan Zn-Sn se déplace en opposition avec le plan Cu-Cu, comme dans les modes 4 et 5 de KS. Le deuxième mode (à 90 cm^{-1}) est comparable au mode correspondant de la KS (à 81 cm^{-1}). Ce mode implique un mouvement de Zn similaire le long de la chaîne, la chaîne en question est Zn-Se-Sn-Se-Zn. L'atome Sn ne bouge pratiquement pas; ce comportement est similaire aux modes 7 et 8 de KS.

Dans les modes 8 et 9 dégénérés de ST, les quatre atomes de Se sont impliqués, tandis que dans les modes dégénérés 7 et 8 de la KS seuls deux atomes de Se sont mobiles. Notons que la décomposition de modes dégénérés n'est pas univoque; d'autres combinaisons linéaires (orthogonales) à deux modes sont aussi valables. Tel qu'il est représenté en Figure 3.16, le mode 8 de ST, avec pour référence la chaîne Zn-Se-Sn-Se-Zn, on peut voir que le mouvement du Zn est à 45° de la chaîne, les deux atomes de Se se déplaçant le long de $\pm z$.

Nous discutons maintenant le mode 8 de la ST (doublement dégénéré) en comparaison avec son homologue de la KS. Ce mode implique pareillement le mouvement planaire (x, y) de l'atome Zn, mais, la chaîne d'appartenance est Zn-Se-Sn-Se-Zn. L'atome Sn bouge dans le sens opposé à Zn; les déplacements étant semblables à ceux du Cu dans le mode 8 de la KS. La chaîne coudée Zn-Se-Sn entraîne un déplacement des atomes Se alternativement le long de $\pm z$, et perpendiculairement à la chaîne Cu-Se-Cu-Se-Cu. Grâce à la symétrie particulière de cette chaîne, la contribution nette vectorielle moyenne sur Cu est zéro. Une observation intéressante est qu'il n'y a pas de mouvement coplanaire dans la ST, c'est-à-dire que les vibrations des atomes ne restent pas dans le plan (x, y) . Rappelons que dans la KS, ceci était différent (en référence notamment au mode 8 de la KS).

Une différence importante entre les modes 8 de la ST et de la KS est que, dans la ST, les mouvements des cations sont non coplanaires avec les chaînes anion-cation le long $[1 \pm 1 0]$, tandis que dans la KS les cations vibrent le long du vecteur basal de la maille tétragonale, c'est à dire à 45° de la direction de la chaîne. Cela signifie que tous les mouvements de Zn, Sn ou Cu affectent les deux chaînes perpendiculaires dont ces atomes font partie. En conséquence, les quatre atomes

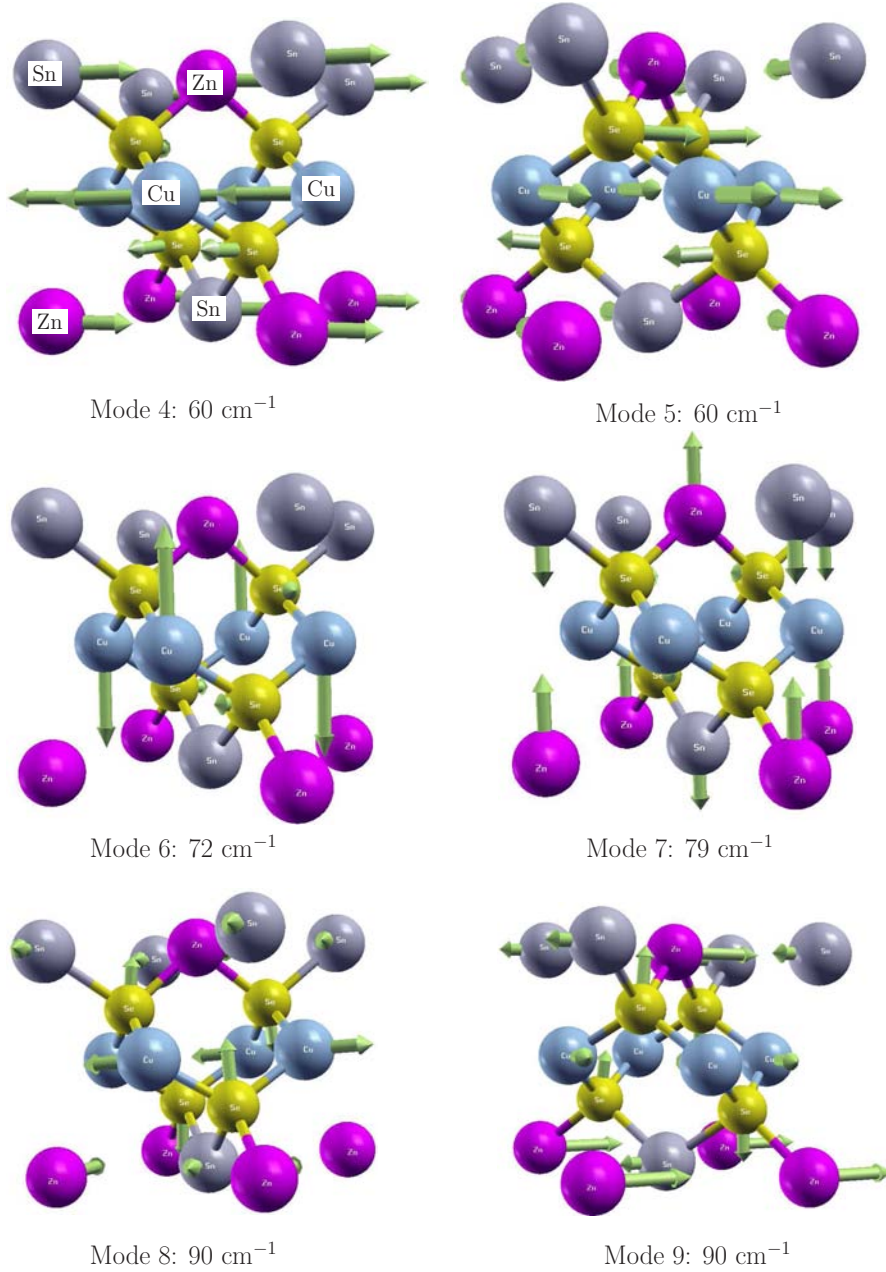


Figure 3.16: Motifs de vibration des six premiers modes de CZTSe (ST).

de Se (et pas seulement deux, comme dans la KS) sont également impliqués dans chacun des deux modes dégénérés. Malgré des différences notables entre le mode 8 de la ST et celui de la KS, – les modes étant dégénérés (au centre) dans les

deux phases, – le décalage de fréquence est minime, i.e. 9 cm^{-1} . Parmi les autres modes représentés en Figure 3.16, ceux localisés à 72 et 79 cm^{-1} correspondent à des déplacements des cations le long de z , comme déjà vu pour la KS. Pour le premier de ces modes (numéro 6), la vibration de Cu s’effectue le long de z , tandis que pour le mode 7 (79 cm^{-1}), le Cu ne bouge pas, alors que le Zn dans le plan Zn-Sn se déplacent en sens opposé à Sn.

Passons maintenant à l’analyse des modes intermédiaires de la ST, dont les fréquences sont situées entre 170 et 209 cm^{-1} . Parmi les modes intermédiaires montrés dans la Figure 3.17, le mode de plus basse fréquence, localisé à 175 cm^{-1} correspond à un déplacement des atomes de Se, les cations n’intervenant pas. En absorption infrarouge (IR), ce mode n’est pas visible, car le dipôle électrique résultant reste nul du fait de la vibration antiphase des atomes de Se dans chaque plan.

Les modes suivants, 11 et 12 dégénérés, localisés à la fréquence de 180 cm^{-1} , consistent au déplacement de Zn contre Sn dans le plan (Zn,Sn), accompagné d’un déplacement antiphase des atomes Cu dans le plan (Cu,Cu) suivant. Les atomes de Se ne participent pas à ce mode. On constate que le mode numéro 13 est situé à la même fréquence que les modes précédents. Il s’agit d’une dégénérescence accidentelle.

Etudions maintenant le dernier mode intermédiaire de la Figure 3.17. En fait, dans les deux phases KS et ST, le motif de vibration relatif à ce mode (Nr 17, dans les deux cas) est presque identique. Dans la ST, la vibration est confinée aux chaînes Zn-Se-Sn-Se-Zn (cations, surtout les Sn, contre les anions). Dans la KS, ce sont les chaînes Cu-Se-Sn-Se-Cu qui sont mises en jeu (cf. vibrent de la même façon (voir la Fig.3.13). La faible différence des masses entre Cu et Zn explique la pulsation un peu plus basse dans la ST (209 cm^{-1}) que dans la KS (211 cm^{-1}).

Nous nous tournons maintenant vers le groupe supérieur de raies dans la ST, entre 210 et 255 cm^{-1} . Les motifs de vibration relatifs à certains modes choisis de ce groupe sont montrés en Figure 3.18. Le premier mode considéré est le mode 18 de fréquence 222 cm^{-1} . Comme nous l’avons déjà fait remarquer à propos du mode 18 de la KS, ce mode peut être vu comme un mode TO polarisé le long de z . En outre, tous les cations vibrent contre tous les anions dans ce mode, comme attendu pour le mode dominant “majeur” A_1 caractéristique de cette famille de matériaux.

Le mode correspondant de la KS (numéroté 18 là-bas également) possède une fréquence assez proche, 216 cm^{-1} . D’après notre calcul, le décalage de 6 cm^{-1} dans de ce mode dans les deux structures est significatif, et lié à la différence structures cristallines KS et ST (due à la différence de connectivité des atomes, au-delà des premiers voisins).

L’autre mode à discuter au sein du groupe supérieur est le mode 20 localisé à

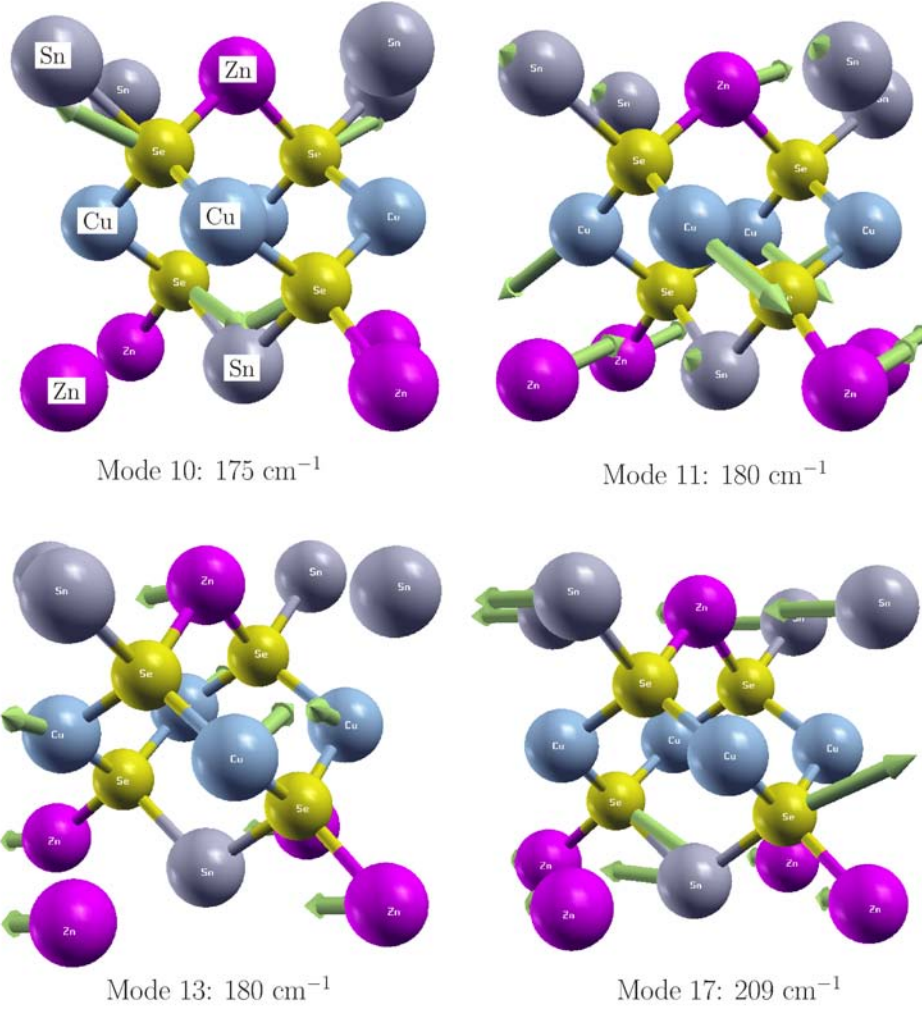


Figure 3.17: Motifs de vibration des modes “intermédiaires” de CZTSe (ST).

226 cm^{-1} , dégénéré avec le mode 19. Son motif de vibration correspond à Zn se déplaçant le long de la diagonale basale $[110]$, en phase avec les atomes Cu des plans atomiques intermédiaires. Les atomes de Se se déplacent soit dans le sens opposé à Zn et Cu, soit verticalement le long de $(\pm z)$, à travers les chaînes -Sn-Se-Zn-Se-Sn-, en contractant/dilatant les liaisons Zn-Se. Les trois modes suivants du groupe vibrent à la même fréquence de 232 cm^{-1} . Il semble que les modes 22 et 23 sont authentiquement dégénérés et liés par symétrie (la direction principale de vibration des atomes de Zn et Cu est celle de la diagonale de la base, soit $[110]$ soit $[1\bar{1}0]$). Le mode 21 est vraisemblablement soumis à une dégénérescence

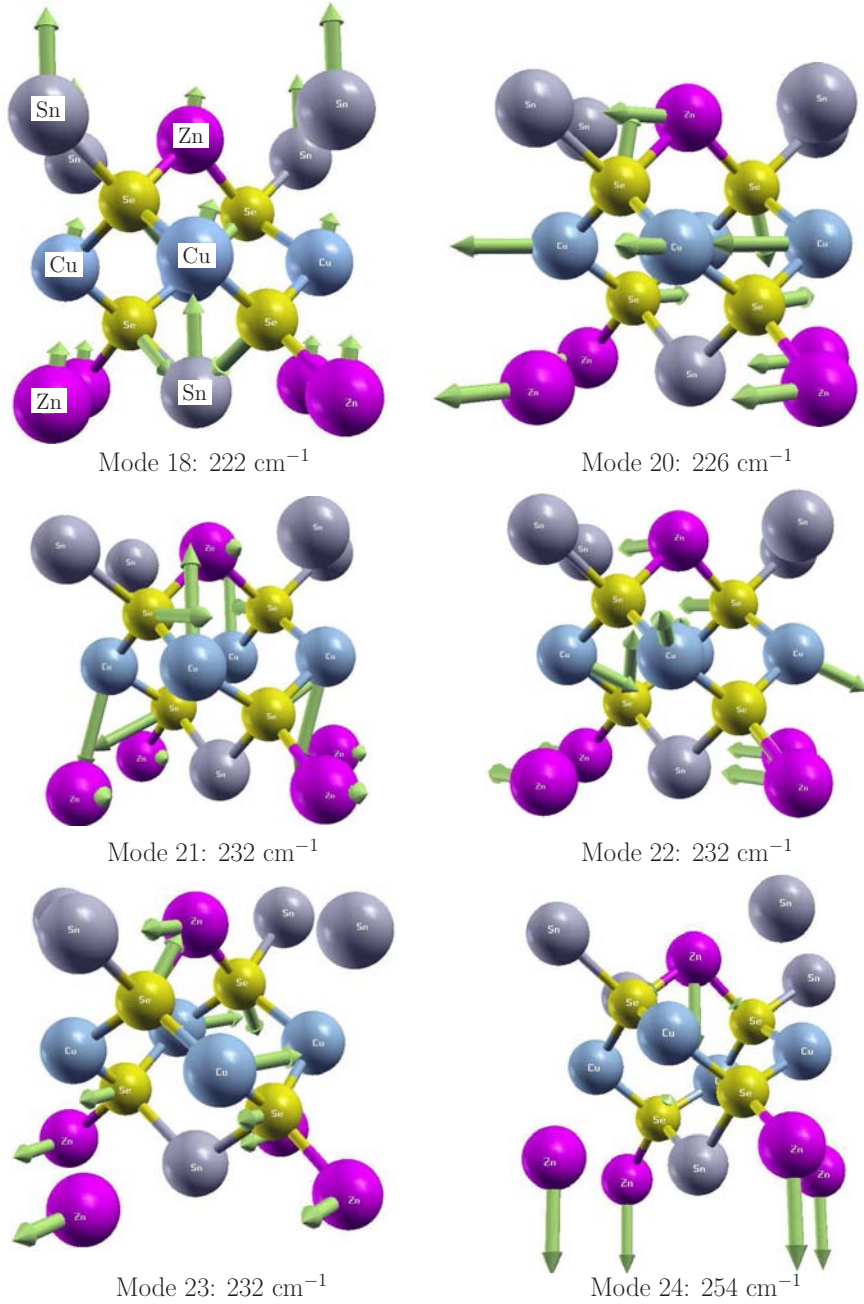


Figure 3.18: Modes de vibration “supérieurs” (entre 200 et 255 cm^{-1}) de CZTSe (ST).

accidentelle avec les deux autres modes. A noter que comme SIESTA ne prend pas en compte la symétrie, les vecteurs propres des trois modes sont mixtes, et pas nettement séparés. Le mode 21 de la Figure 3.18 correspond à la vibration le

long de $\pm z$ des atomes Cu du plan (Cu, Cu) pris deux à deux, l'un contre l'autre. Les atomes Se d'un anionique (001) donné vibrent en antiphase par rapport aux atomes de Se du plan suivant, ce qui produit au total un moment dipolaire nul. Dans le mode 23, le Zn d'un plan (Zn, Sn) vibre en contre-sens des atomes de Cu du plan suivant (Cu, Cu). Par ailleurs, deux des quatre Se représentés vibrent contre le Zn tandis que les deux Se restants vibrent contre le Cu.

Parmi les modes à 232 cm^{-1} de la ST qui sont responsables du pic de fréquence la plus élevée au sein de la densité des modes liés au Zn (Fig 3.9, le panneau inférieur), le mode 21 correspond à une vibration longitudinale le long de la chaîne Cu-Se-Cu-Se-Cu (avec une faible contribution du Zn, accidentellement résonnante). Puisque chaque atome de Cu dans la phase ST appartient à deux chaînes de ce type (avec Se soit au-dessus soit en-dessous du plan des Cu), le mouvement résultant de Cu s'effectue le long de $\pm z$, tandis que un Se donné se déplace le long de la chaîne à laquelle il appartient. Un homologue de ce mode dans la KS est le mode numéro 22 localisé à 237 cm^{-1} . S'y trouve impliquée également la chaîne -Cu-Se-Cu- qui traverse le cristal, sauf que, dans la KS, cette chaîne est zigzagante et non planaire, et dirigée selon [001]. Le fait que cette chaîne dans la KS soit coudée s'ajoute à la différence de connectivité des chaînes dans le cristal, et produit, en propre, une légère variation de 237 cm^{-1} dans la KS à 232 cm^{-1} dans la ST.

Nous nous intéressons finalement au dernier du groupe (numéroté 24) qui implique fortement Zn à la fois dans la KS et dans la ST. Dans la KS, ce mode est doublement dégénéré à 239 cm^{-1} ; il correspond grosso modo à Zn se déplaçant le long des chaînes planaires Zn-Se-Cu-Se-Zn, comme discuté plus haut. Cependant, au sein de la chaîne, les atomes de Se vibrent en sens opposé au Zn, comme dans le mode TO net de zincblende. Dans la structure ST, des chaînes de même composition peuvent être identifiées, et le motif de déplacement est également reproduit. Cependant, les chaînes en question ne sont pas confinées au plan (Zn+Cu) (001), mais courent à travers le cristal le long de la direction générale z , en incluant les atomes de Zn des plans successifs (Zn+Sn) (001). Cette chaîne est interceptée par atomes de Cu des plans (Cu+Cu).

Comme dans la discussion portant sur le mode précédent, la forme coudée de la chaîne ajoutée à la différence de connectivité des chaînes dans la KS et la ST provoquent un décalage de fréquence, de 254 cm^{-1} dans la ST à 239 cm^{-1} dans la KS, une différence non négligeable. Un tel décalage peut être utile pour caractériser la structure de CZTSe, de type KS ou ST, à partir de spectres expérimentaux de vibration.

A partir des deux observations ci-dessus, il est possible de comprendre la forme différente de la densité des modes de vibration liés au Zn dans le groupe supérieur de raies (de 210 cm^{-1} dans la KS à 254 cm^{-1} dans la ST). En fait, les deux derniers modes dans la phase stannite aboutissent à deux pics (à 232

et 254 cm^{-1}), alors que dans la kesterite, le mode inférieur (numéroté 23) est déplacé vers les hautes fréquences, formant finalement un pic unique localisé à proximité de 237 cm^{-1} .

En fait dans la ST, pour trouver la chaîne Zn-Se-Cu-Se-Zn, il faut considérer deux plans (001) successifs, car les deux atomes de Zn ne font pas partie du même plan. Dans la ST, il y a alternance entre les plans (Cu,Cu) et (Zn,Sn), si bien que les atomes de Zn et Cu ne se trouvent pas dans les mêmes plans. Aussi, pour que Zn participe à la vibration, il faut, par raison de symétrie, que les atomes de Zn vibrent le long de $\pm z$. En ce qui concerne les modes de plus hautes fréquences, ils se rassemblent par leur implication des chaînes, mais diffèrent par certains aspects. Une différence remarquable entre les deux phases est que le mode de plus haute fréquence de la KS est doublement dégénéré, comme tous les modes donnant lieu à une vibration le long de la diagonale de base dans une structure tétragonale. Au contraire, les vibrations de Zn contribuant au mode de fréquence le plus élevé de la ST correspondent à un déplacement le long des diagonales principales de la structure tétragonale. Pour cela le mouvement du Zn doit s'effectuer le long de [001], c'est à dire, légèrement en dehors de la direction de la chaîne, et levant ainsi la dégénérescence du mode.

Une différence remarquable entre la KS et la ST tient au déplacement du Zn dans les modes correspondants. Dans les deux systèmes, le mode de plus haute fréquence correspond essentiellement à une vibration du Zn contre le Se. Cependant, dans la kesterite la vibration en question a lieu au sein et le long des chaînes Cu-Se-Zn-Se-Cu qui se trouvent localisées dans les plans (110) ou ($1\bar{1}0$), si bien que les deux atomes Zn et Se vibrent sensiblement dans le plan (x, y). Dans la ST, les chaînes Cu-Se-Zn-Se-Cu persistent, uvent mais ces chaînes courent grosso modo le long de [001]. Il est intéressant de noter que certains modes dans la KS et la ST possèdent des fréquences très proches, du fait que les cations sont disposés de façon similaire autour des anions. On verra dans le chapitre suivant que la connectivité de certains motifs structuraux a parfois un effet important sur les pulsations de certains modes.

3.5 Conclusion

La structure de bande électronique, la densité d'états et les détails de la liaison chimique de CZTSe, un composé structurellement proche de la chalcopyrite et déjà utilisé pour des applications à visées photovoltaïques, ont été étudiés via la méthode SIESTA dans le cadre général de la DFT, en se basant sur la LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Notre calcul révèle des similitudes entre les structures électroniques de CZTSe dans ses formes KS et ST. Le calcul par LDA produit un petit band gap, négatif et indirect, en contradiction avec l'expérience,

mais apparemment en accord avec d'autres calculs théoriques. Par ailleurs, le calcul des phonons en centre de zone montre une certaine similarité avec celui de CuInSe_2 , et relève des modes supplémentaires qui doivent devenir observables dans CZTSe en raison de la symétrie réduite du cristal et de la diversification des cations. On trouve que le mode de vibration de fréquence la plus élevée implique fortement le Zn. Ce mode particulier, déjà observé précédemment dans les systèmes de KS avec les mixtes (Zn,Cd), est connu pour être sensible au dopage sur le sous-réseau de Zn.

Les spectres de vibration de KS et ST, calculés pour la première fois *ab initio*, montrent une grande similarité pour les deux phases, mais aussi quelques différences importantes. Des modes de vibration sont identifiés qui peuvent servir comme référence pour distinguer les phases KS et ST d'après leurs spectres expérimentaux de vibration. Notamment, une différence substantielle est prédite entre les pulsations des modes de plus haute fréquence dans chaque phase, i.e., 239 cm^{-1} dans la KS et 254 cm^{-1} dans la ST. On suggère d'utiliser ces modes de vibration, observables par diffusion Raman, pour distinguer les phases. La même approche est utilisée ci-après pour caractériser les phases cristallines secondaires que entrent en compétition avec CZTSe dans le diagramme des phases de ce matériel photovoltaïque.

Chapitre 4

La phase secondaire Cu_2SnSe_3 vis-à-vis de la kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: similarités et différences des modes de vibration

4.1 Introduction

Comme déjà mentionné au chapitre 1, le diagramme de phases du système Cu-Zn-Sn-Se est riche en phases secondaires. Lors de la croissance des matériaux, celles-ci se trouvent en compétition avec la phase principale $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) visée pour ses qualités photovoltaïques. Les phases secondaires susceptibles d'être présentes dans les échantillons sont, par exemple, ZnSe et Cu_2SnSe_3 (CTSe) [Redinger *et al.*, 2011b]. De même, les phases secondaires ZnS, Cu_2SnS_3 (CTS) peuvent coexister dans les échantillons de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [Wang *et al.*, 2011]. Ces composés secondaires vont inévitablement influencer les propriétés électroniques et optiques de CZTS et CZTSe, ce qui peut expliquer la grande dispersion des mesures [Ahn *et al.*, 2010]. Malgré l'attention soutenue accordée par les expérimentateurs aux composés ternaires du type CTS et CTSe, leurs propriétés fondamentales, telles que la structure cristalline et la bande interdite, font encore débat. Le problème se pose de pouvoir distinguer les phases secondaires par d'autres moyens que la diffraction des rayons X, qui semble à peu près inefficace à cet usage [Salomé *et al.*, 2009; Volobujeva *et al.*, 2009]. Les spectres de vibration sont intéressants de ce point de vue.

Dans ce chapitre, nous étudions la structure de phase secondaire CTSe ainsi

que les phonons de cette structure au centre de la zone de Brillouin (ZB). Par ailleurs nous comparons les phonons calculés de CTSe à ceux de CZTSe du type kesterite (KS), et enfin comparons notre calcul à l'expérience.

Divers auteurs ont déjà avancé l'idée que certaines raies observées dans le spectre Raman de divers échantillons nominalemt donnés de type CZTSe étaient dues à la présence de la phase parasite CTSe. L'argumentation d' [Altosaar et al. \[2008\]](#) et [Grossberg et al. \[2009\]](#) à ce propos a déjà été mentionnée dans le chapitre précédent. [Grossberg et al. \[2009\]](#) ont mis en évidence les îlots de CTSe sur les monograins de CZTSe; comme montré dans la Figure 4.1 (panneau gauche), produite par micrographie électronique à balayage (*scanning electron micrograph*, SEM). Les auteurs cités ont également mesuré l'énergie de bande interdite (gap) de la phase secondaire CTSe, estimée à 0.86 eV. [Babu et al. \[2006\]](#) ont également identifié, par SEM, des grains uniformes de CTSe d'une taille moyenne de 0.6 μm . L'image correspondante est reproduite dans la Figure 4.1, panneau droit. Ces auteurs ont eux aussi mesuré le gap optique de CTSe, identifié comme direct à 0.75 eV.

D'après [Grossberg et al. \[2009\]](#), le pic intense dans le spectre Raman de CTSe dû au mode A_1 se trouve à 180 cm^{-1} , au lieu de 196 cm^{-1} pour la CZTSe, comme illustré dans la Figure 4.2 (panneau gauche). Le panneau droit de la Figure 4.2 montre aussi la présence de la phase secondaire CTSe (le pic principal à 180 cm^{-1}) au sein de CZTSe. La phase secondaire CTSe dans CZTSe a également été identifiée par [Park et al. \[2011\]](#), au moyen du pic Raman caractéristique à 180 cm^{-1} .

Les détails de l'équilibre chimique et les réactions entre CZTSe et ses phases secondaires ont été discutés par [Friedlmeier et al. \[1997a,c\]](#), [Hergert and Hock](#)

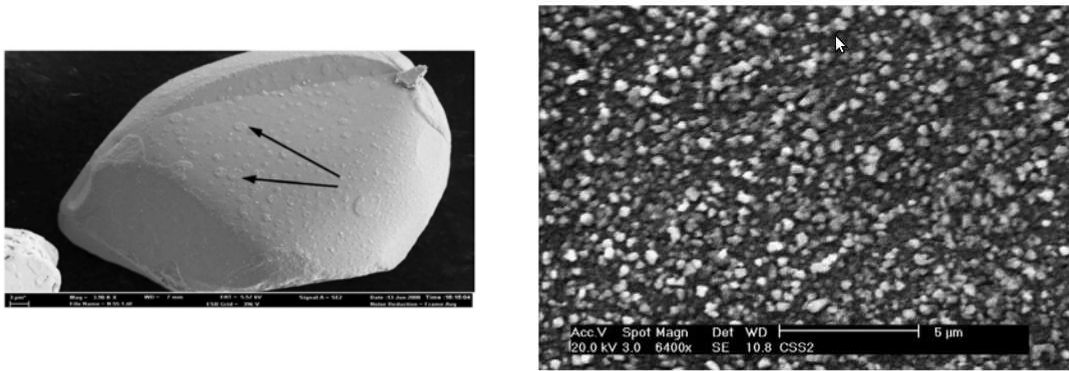


Figure 4.1: Panneau gauche: Monograins de CZTSe analysé par micrographie SEM, extrait de la Fig.2 de [Grossberg et al. \[2009\]](#). La phase CTSe forme des petites îlots (deux d'entre eux sont indiqués par des flèches) à la surface des monograins. Panneau droit: Image SEM de couches minces de CTSe, extrait de la Fig. 3 de [Babu et al. \[2006\]](#).

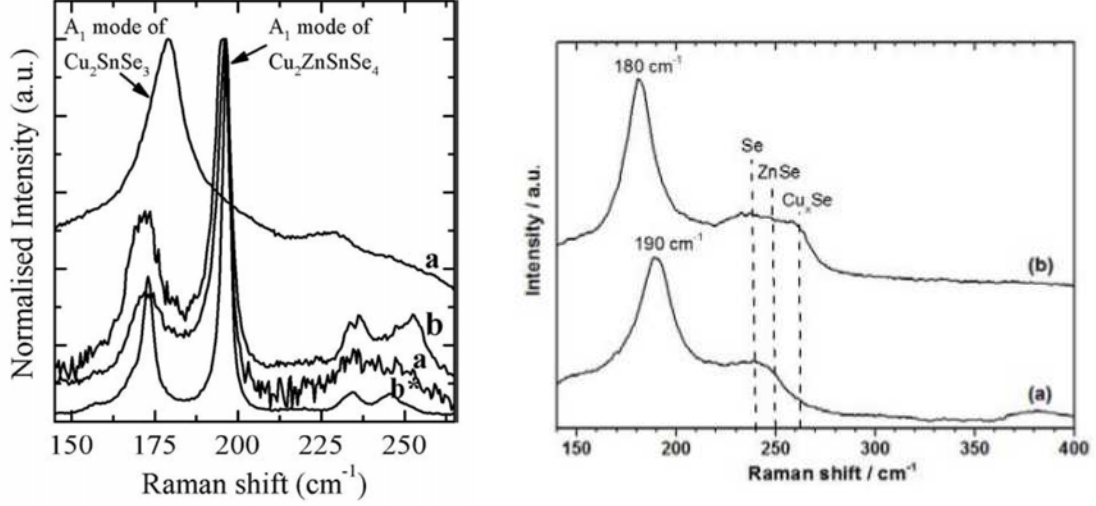


Figure 4.2: Panneau gauche: Spectre Raman de CZTSe-KS et de la phase secondaire CTSe, figure extraite de Grossberg *et al.* [2009]. Panneau droit: Spectre Raman de la couche inférieure de Cu-Zn-Sn-Se et de la bicouche de Cu-Zn-Sn-Se/Cu-Sn-Se, figure extraite de Septina *et al.* [2013].

[2007], Volobujeva *et al.* [2009], Park *et al.* [2011] et Wibowo *et al.* [2010]. Ajoutons que Friedlmeier *et al.* [1997c] ont constaté que le composé ternaire Cu_2SnX_3 n'a pu se former lors de la croissance de $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ que dans le cas d'un déficit de l'atome Zn. Volobujeva *et al.* [2009] ont également confirmé par EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) la présence de la phase secondaire CTSe dans CZTSe, accompagnée en outre de l'autre phase secondaire, ZnSe. Nous insistons sur le fait que l'identification de phases secondaires ZnSe et CTSe est souvent très difficile à réaliser par diffraction des rayons X compte tenu de la similarité des structures cristallines de ZnSe, CTSe et CZTSe [Hergert and Hock, 2007].

Des calculs premiers principes ont récemment été réalisés avec les phases CTS et CTSe [Zhai *et al.*, 2011] en utilisant le code VASP. Ces calculs portent exclusivement sur la structure de bandes et sur la bande interdite. Ces auteurs ont constaté que les bandes interdites des composés CTS et CTSe sont directs et étroits, de l'ordre de 0.8 – 0.9 eV et 0.4 eV, respectivement. A ce qu'il semble il n'y a pas eu de calculs de la dynamique de réseau, avant notre contribution [Mor-tazavi Amiri and Postnikov, 2012], discutée dans la suite du chapitre. Comme données expérimentales de référence concernant les spectres de vibration, on peut citer à côté des études Raman déjà mentionnées d'Altosaar *et al.* [2008] et Grossberg *et al.* [2009], celle de Marcano *et al.* [2011]. Marcano *et al.* [2001] ont par ailleurs déterminé l'énergie fondamentale de la bande optique à 0.843 eV par spectroscopie d'absorption optique à température ambiante.

Mentionnons que le composé CZTSe cristallise par réaction de CTSe avec ZnSe [Wibowo *et al.*, 2010] selon la formulation suivante:



Ce mécanisme de réaction pour la cristallisation de phase stannite (ST) de CZTSe à partir des phases secondaires CTSe et ZnSe est conforme aux prévisions théoriques [Altosaar *et al.*, 2008].

Le chapitre est organisé comme suit. Dans la section 4.2 nous expliquons la structure cristalline de CTSe, et décrivons brièvement les relations structurelles entre la phase KS de CZTSe et la phase secondaire CTSe, en indiquant les sites atomiques de CTSe et CZTSe dans différents contextes. Dans la section 4.3 nous optimisons la structure cristalline de CTSe en comparons avec l'expérience. Finalement nous présentons, dans la section principale 4.4, l'analyse de la symétrie et de la densité des modes pour les deux structures CZTSe et CTSe, en discutant également vibrations caractéristiques mode par mode, et leurs relations à leurs homologues dans la structure KS. Enfin, nous comparons directement les spectres de vibration théoriques calculés à l'aide du code SIESTA avec des spectres expérimentaux représentatifs tirés de la littérature.

4.2 Relation structurelle entre CTSe et CZTSe

D'après les données de Marcano *et al.* [2002, 2001], précisées encore par Delgado *et al.* [2003], la structure cristalline de CTSe est monoclinique et s'inscrit dans le groupe d'espace Cc (Nr 9). En fait, sa maille primitive est une super-maille de la structure prototype zincblende, où deux espèces d'atomes, Cu et Sn, occupent les sites cationiques de façon ordonnée, avec $Z=4$. Il existe donc 12 sites cationiques par maille. A noter que les atomes de Cu se placent sur deux positions Wyckoff non-équivalentes.

La KS constitue une autre super-structure ordonnée, relevant également du type zincblende, dans laquelle les trois types de cations occupent les 8 sites. Les deux structures sont commensurables, de sorte que la maille doublée de CTSe correspond à la maille triplée de CZTSe (du type KS, mais pas stannite!). En tant que dérivée de la zincblende, la structure CTSe est caractérisée par un environnement tétraédrique des cations et, réciproquement, des anions. Notons que les couches atomiques hexagonales sont connectées par les liaisons perpendiculaires, un élément important dans la discussion à suivre; elles correspondent aux couches (111) de la structure zincblende. En fait, la structure CZTSe peut être considérée comme une imbrication de ses deux principales phases secondaires, ZnSe et CTSe. Le fait que la séparation en deux sous-réseaux cationique/anionique persiste nettement dans les trois phases, et que les liaisons covalentes sont de même nature

et possèdent la même orientation spatiale, explique les difficultés à distinguer les trois phases par la diffraction de rayons X.

Un critère de stabilité énergétique pour les composés semiconducteurs est que la règle d'octet (v. Chapitre 1) soit respectée. En moyenne, elle est effectivement respectée, puisque le nombre moyen de

$$\frac{2}{3} \times 1(\text{comme Cu}) + \frac{1}{3} \times 4(\text{comme Sn}) \Rightarrow 2$$

électrons de valence par cation se trouve exactement complété par les 6 électrons du Se, ce qui revient bien à 2 électrons sur chacune des quatre liaisons, comme dans les semiconducteurs II-VI habituels. Par ailleurs, la satisfaction de la règle d'octet à l'échelle locale abouti à une diversification des sites: Se1 se trouve coordonné à deux Cu et deux Sn, tandis que Se2 et Se3 se trouvent coordonnés à trois Cu et un Sn.

La Figure 4.3 extraite de [Marcano *et al.* \[2002\]](#) montre l'orientation de trois vecteurs de translations de CTSe relatifs à la structure prototype de type zincblende. La structure monoclinique de CTSe est montrée sous trois projections différentes dans la Figure 4.4, ce que permet de reconnaître les motifs structuraux typiques de zincblende. L'inspection attentive des structures cristallines de CZTSe, du type KS et de CTSe, montre que les positions des cations Cu et Sn communs ne sont pas identiques d'une structure à l'autre. Il s'ensuit que la différence entre les deux structures, qui résulte en des propriétés vibrationnelles distinctes, ne se réduit pas à la différence des masses cationiques du fait de la présence de l'espèce additionnel, le Zn, dans CZTSe. On verra que la connectivité des cations dans

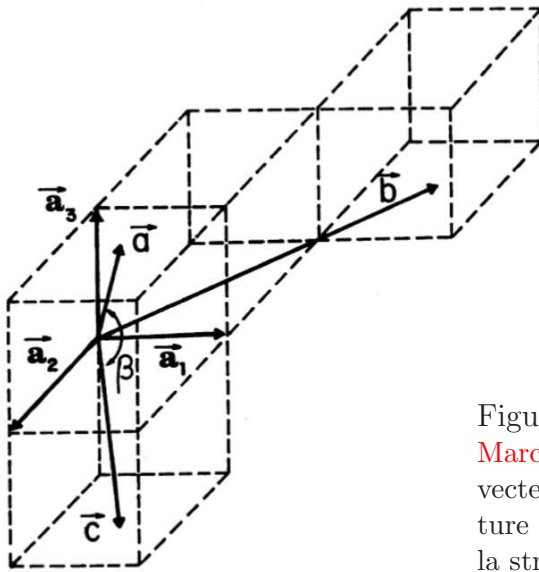


Figure 4.3: Reproduction de la Fig.1 de [Marcano *et al.* \[2002\]](#): Relation entre les vecteurs de maille ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) de la structure monoclinique CTSe et ($\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$) de la structure cubique (sphalérite).

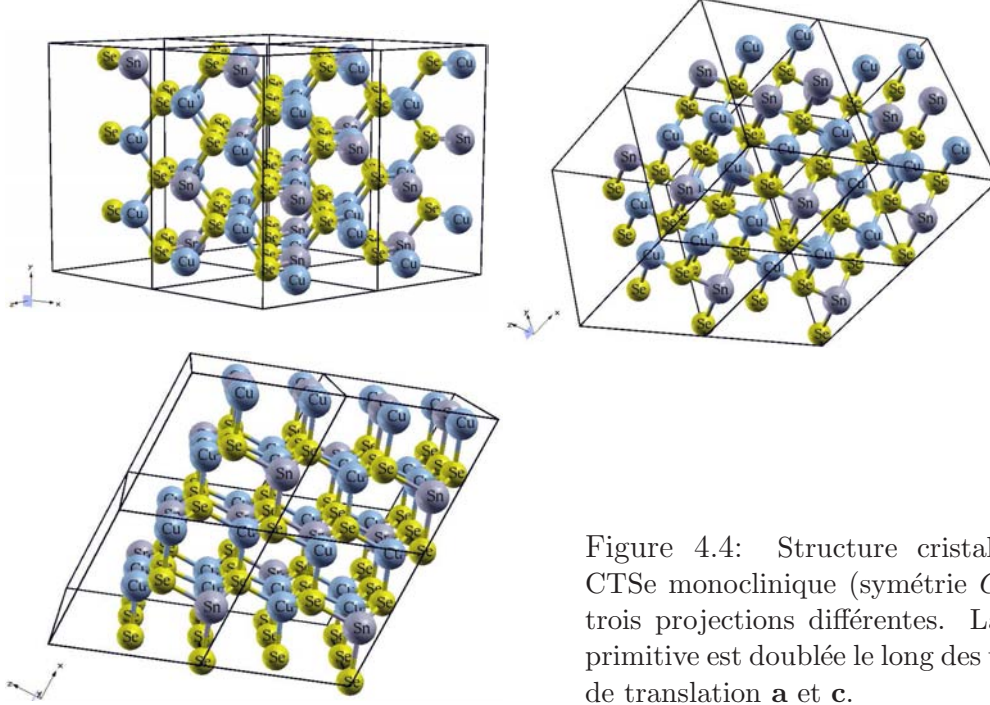


Figure 4.4: Structure cristalline du CTSe monoclinique (symétrie Cc) sous trois projections différentes. La maille primitive est doublée le long des vecteurs de translation $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$.

les deux structures est différente, elle aussi.

Afin de faire la comparaison des deux structures, il faut d'abord préciser leurs vecteurs de translation dans le même repère, correspondant à celui de structure cubique du type blende de zinc (qui ne fait pas distinction entre les cations). Les trois vecteurs de translation pour la KS, dont la structure cristalline est quadratique centrée, sont $\mathbf{a} = \mathbf{a}_1$, $\mathbf{b} = \mathbf{a}_2$, $\mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}_1}{2} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \mathbf{a}_3$.

L'orientation de la structure monoclinique de CTSe à l'égard de la base cubique est représentée sur la Figure 4.3. Dans la structure CTSe représentée dans la Figure 4.3, la relation entre la maille primitive de type monoclinique et la sous-cellule pseudocubique est donnée par l'expression $\mathbf{A} = (\frac{\mathbf{a}_1}{2} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \mathbf{a}_3)$, $\mathbf{B} = (3\frac{\mathbf{a}_1}{2} - \frac{\mathbf{a}_2}{2})$ et $\mathbf{C} = (\frac{\mathbf{a}_1}{2} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} - \mathbf{a}_3)$. En restant dans le système cartésien, mais en se plaçant dans les unités des paramètres de réseau quadratique, $\mathbf{A} = (\frac{\mathbf{a}}{2} \frac{\mathbf{a}}{2} \frac{\mathbf{c}}{2})$, $\mathbf{B} = (\frac{3\mathbf{a}}{2} - \frac{3\mathbf{a}}{2} 0)$ et $\mathbf{C} = (\frac{\mathbf{a}}{2} \frac{\mathbf{a}}{2} - \frac{\mathbf{c}}{2})$, ou encore, si l'on se rapporte aux vecteurs de KS, $\mathbf{A} = \mathbf{c}$, $\mathbf{B} = \frac{3}{2}\mathbf{a} - \frac{3}{2}\mathbf{b}$, $\mathbf{C} = \mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}$. On observe que les vecteurs $\mathbf{A}$ et $\mathbf{C}$ sont déjà les vecteurs de translation valables de la KS. Le vecteur $\mathbf{B}$, appliqué à la structure de CZTSe-KS, connectera l'atome de Cu dans le plan basal (001) Cu-Sn à un atome de Sn dans le même plan. Par conséquent, ce vecteur doit être doublé afin d'obtenir une structure comprenant un nombre entier (3) dans les cellules unitaires de kesterite: $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}' = 2\mathbf{B}$. Par rapport à un cube de la structure sphalérite ($V = 1$, 4 anions/4 cations), le volume de la maille primitive est $(\mathbf{abc}) = 1$, tandis que la maille de CTSe a le volume $(\mathbf{ABC}) = 3$ et inclut

alors 12 anions et 12 cations, ou $Z = 4$.

Nous soulignons ici comme l'on déjà fait [Delgado *et al.* \[2003\]](#) que les atomes de cuivre possèdent deux positions non-équivalentes pour chaque type d'atome de Se. Les plus proches des anions sont (Cu1, Cu2, 2×Sn) pour Se1, (Cu1, 2×Cu2, Sn) pour Se2 et (2×Cu1, Cu2, Sn) pour Se3. Ainsi, les plus proches des cations sont (Se1, Se2, 2×Se3) pour Cu1, (Se1, 2×Se2, Se3) pour Cu2, et (2×Se1, Se2, Se3) pour Sn. La numérotation et le positionnement explicite des atomes sont aussi décrits dans la suite de ce chapitre.

La relation entre les vecteurs de maille de deux structures, en prenant en compte le vecteur $\mathbf{B}$ désormais doublé, s'exprime ainsi:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B}' \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 3 & -3 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}; \quad (4.2)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{6} & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B}' \\ \mathbf{C} \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Dans ce qui suit, les positions atomiques seront données parfois à l'aide du système cartésien $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, et parfois dans le repère relatif aux vecteurs de translation $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C})$. On reconstruit, à partir de la Figure 4.3,

$$\mathbf{A} = \mathbf{C} = \frac{a}{2} \sqrt{2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}; \quad \mathbf{B} = \frac{3a}{\sqrt{2}},$$

(paramètre de la maille monoclinique), et l'angle monoclinique

$$\beta = \arccos \frac{2 - (c/a)^2}{2 + (c/a)^2}.$$

Pour $c = 2a$, $\beta = 109.47^\circ$ est l'angle de liaison tétraédrique. On peut vérifier que le volume de la maille monoclinique

$$V = ABC \sin \beta = \frac{a^2}{4} \left[2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \right] \cdot \frac{3a}{\sqrt{2}} \cdot \frac{2\sqrt{2}\frac{c}{a}}{2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2} = \frac{3}{2} a^3 \left(\frac{c}{a}\right), \quad (4.4)$$

est alors 3 fois plus grand que celui de la maille KS, comme prévu. Dans la réalité, les paramètres A et C sont peu différents, car le placement des atomes réduit la symétrie du réseau lorsque l'on passe de l'orthorhombique à base centrée (ce qui serait le cas pour $A = C$) au monoclinique.

Passons à la discussion des coordonnées atomiques. Le tableau 4.1 indique ces coordonnées pour la structure KS, dans le repère cartésien (en unité de $a, a, \frac{c}{2}$)

Tableau 4.1: Positions de cations dans la structure CZTSe kesterite. Les coordonnées cartésiennes sont exprimées dans les unités de a de la sphalérite (en supposant $c = 2a$); les coordonnées fractionnelles sont en unités de $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

Atome	Cartésiennes			Fractionnelles		
Cu1	0	0	0	0	0	0
Cu2	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
Sn	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Zn	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$

relatif aux vecteurs de la maille primitive $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. Cette représentation fractionnelle nous sera utile afin d'effectuer la transformation entre les deux repères pour la structure CTSe. Nous avons déjà vu que la maille primitive de CTSe ne se superpose pas avec celle de CZTSe. Afin de permettre une comparaison directe entre les positions atomiques, utilisons le vecteur $\mathbf{B}'$ doublé défini auparavant : $\mathbf{B}' = (3 \ -3 \ 0) = 3\mathbf{a} - 3\mathbf{b}$. La maille de CTSe doublée résultant va correspondre à la maille KS sextuplée [correspondant dans les faits au déterminant de la transformation de l'équation 4.2 en 6]. Dans ce cas, les relations entre les coordonnées des atomes dans le repère cartésien (X, Y, Z) rapporté à la constante de réseau a et les coordonnées fractionnelles (x, y, z) en unités de $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}'$, $\mathbf{C}$ sont les suivantes:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 3 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -3 & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad (4.5)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{6} & -\frac{1}{6} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Le tableau 4.2 contient les coordonnées des cations de CZTSe (extraites du tableau 4.1) situés à l'intérieur de la maille doublée de CTSe. La Figure 4.5 montre les mêmes atomes situés dans les plans (001), couche par couche. Les anions restent, pour le moment, exclus de la discussion, car ils sont identiques et occupent les mêmes sites (à de faibles déplacements près) dans les deux structures CZTSe et CTSe. Notre but dans ce qui suit est d'identifier, pour les cations indiqués dans le tableau 4.2, leurs homologues dans les structures CTSe.

Chaque cation Cu1, Cu2, Sn et Zn de la KS, figurant deux fois dans la maille tétragonale simple, sera répliqué en sites cationiques de CTSe, en doublant la

Tableau 4.2: Coordonnées des cations dans la structure kesterite CZTSe, correspondant à la cellule monoclinique doublée. Les coordonnées cartésiennes sont en unités de $a/2$, les coordonnées fractionnelles (relatives) sont en unités de $\mathbf{A}/2$, $\mathbf{B}'/12$, $\mathbf{C}/2$.

Atome	Cartésienne			Fractionnelles		
	(2X)	(2Y)	(2Z)	(2x)	(12y)	(2z)
Cu1	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	1	2	1
	2	-2	0	0	4	0
	4	-2	0	1	6	1
	4	-4	0	0	8	0
	6	-4	0	1	10	1
Cu2	1	0	-1	0	1	1
	2	-1	1	1	3	0
	3	-2	-1	0	5	1
	4	-3	1	1	7	0
	5	-4	-1	0	9	1
	6	-5	1	1	11	0
Sn	1	1	0	1	0	1
	1	-1	0	0	2	0
	3	-1	0	1	4	1
	3	-3	0	0	6	0
	5	-3	0	1	8	1
	5	-5	0	0	10	0
Zn	1	0	1	1	1	0
	2	-1	-1	0	3	1
	3	-2	1	1	5	0
	4	-3	-1	0	7	1
	5	-4	1	1	9	0
	6	-5	-1	0	11	1

maille le long du vecteur $\mathbf{B}$. Ainsi les sites cationiques de KS triplé peuvent être identifiés avec les sites de CTSe doublé. Une telle attribution des sites ne semble pas évidente car les coordonnées des cations de KS sont très différentes de leurs homologues éventuels dans le repère de CTSe. Par exemple, l'atome de Cu dans CZTSe de coordonnées $(0, 0, 0)$ ne semble correspondre à aucune coordonnée trouvée pour CTSe (le tableau 4.3) par Delgado *et al.* [2003]. En effet, Delgado *et al.* [2003] ont respecté les contraintes de symétrie imposés par le groupe d'espace

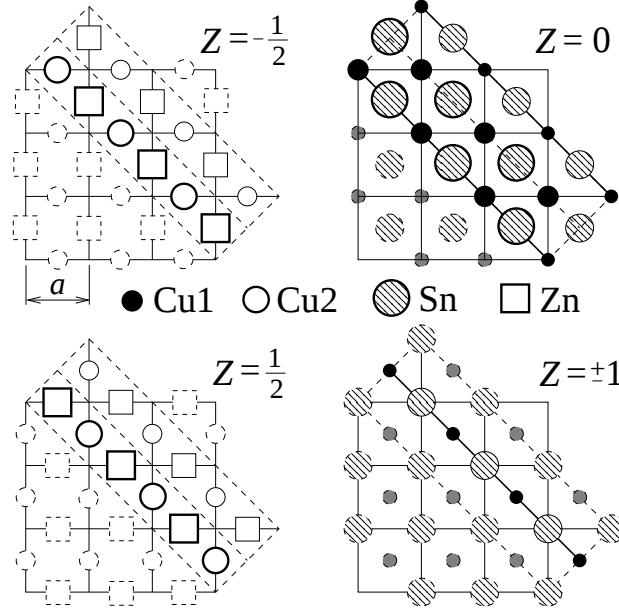


Figure 4.5: Maille primitive monoclinique (celle de CTSe, doublement allongé), découpée en couches (001) de la structure KS (seuls les cations sont montrés). Les bords de la maille primitive et les atomes situés dans chaque plan sont indiqués par des lignes épaisses (diagonale); la projection du reste de la maille et des autres atomes est représentée en pointillés.

Tableau 4.3: Tableau extraite du Tab. 3 de [Delgado *et al.* \[2003\]](#): sites Wyckoff, coordonnées internes et distances interatomiques dans CTSe.

Atome	Ox.	Wyckoff	x	y	z
Cu1	+1	4a	0.371(3)	0.257(1)	0.616(3)
Cu2	+1	4a	0.370(3)	0.418(1)	0.116(3)
Sn	+4	4a	0.363(3)	0.091(1)	0.107(3)
Se1	-2	4a	0.000	0.409(1)	0.000
Se2	-2	4a	-0.026(3)	0.078(1)	-0.015(3)
Se3	-2	4a	0.503(3)	0.259(1)	-0.014(3)
Cu1-Se1 ⁱ	2.44(2)	Cu2-Se1	2.44(2)	Sn-Se1 ⁱ	2.58(2)
Cu1-Se2 ⁱ	2.39(2)	Cu2-Se2 ⁱ	2.42(3)	Sn-Se2	2.57(3)
Cu1-Se3 ⁱⁱⁱ	2.43(2)	Cu2-Se2 ^{iv}	2.35(2)	Sn-Se1 ^v	2.60(2)
Cu1-Se3 ⁱⁱⁱ	2.43(2)	Cu2-Se3	2.43(3)	Sn-Se3	2.51(2)

Symmetry codes: (i) $0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (ii) $x, y, 1 + z$; (iii) $-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (iv) $0.5 + x, 0.5 + y, z$; (v) $0.5 + x, -0.5 + y, z$; (vi) $-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$; (vii) $0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$; (viii) $-1 + x, y, z$; (ix) $x, -y, -0.5 + z$; (x) $-0.5 + x, -0.5 + y, z$; (xi) $x, 1 - y, -0.5 + z$; (xii) $-0.5 + x, 0.5 + y, z$.

C_c de CTSe sur les positions de Wykoff:

$$(x, y, z); (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z); (x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z); (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z), \quad (4.7)$$

Les positions “nominales” d’après [Delgado et al. \[2003\]](#), conformes à ces constraints, sont Cu1 ($\frac{3}{8} \frac{1}{4} \frac{5}{8}$); Cu2 ($\frac{3}{8} \frac{5}{12} \frac{1}{8}$); Sn ($\frac{3}{8} \frac{1}{12} \frac{1}{8}$); Se1 ($0 \frac{5}{12} 0$); Se2 ($0 \frac{1}{12} 0$); Se3 ($\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0$). Dans les faits, les “veritables” coordonnées en dévient de moins de 2%.

Il y a plusieurs façons de décaler les atomes de CZTSe jusqu’à leur superposition avec ceux de CTSe (ou, inversement). Les tableaux 4.4 et 4.5 donnent deux exemples de correspondances possibles. Les coordonnées indiquées dans ces tableaux sont relatives aux vecteurs de translation de la structure monoclinique CTSe, de type **A**, **B** (non doublé!), **C**. La transformation du repère cartésien (X, Y, Z) (en unités du paramètre de maille de la sphalérite) vers les coordonnées relatives (x, y, z) s’écrit

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad (4.8)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Notons que les tableaux 4.4 et 4.5 contiennent aussi les positions anioniques. Ces dernières sont ajoutées selon leur définition “standard” de la kesterite [Hall et al. \[1978\]](#) à partir des coordonnées du tableau 4.1: le site prototype anionique est ($X \approx \frac{3}{4}$, $Y \approx \frac{3}{4}$, $Z \approx \frac{3}{4}$) et non ($X \approx \frac{3}{4}$, $Y \approx \frac{3}{4}$, $Z \approx \frac{1}{4}$). Le placement des anions symétrique “en miroir”, selon le dernier choix, est tout pareillement envisageable. Dans ce cas on aboutit simplement à un échange des coordonnées x et z pour chaque atome, ce qui revient à échanger les vecteurs **A** et **C**.

Les coordonnées de chaque espèce atomique figurant dans le tableau 4.5 sont quadruplées selon les relations de symétrie pour les sites Wykoff (4a) du groupe d’espace C_c , précisées ci-avant (voir la liste des coordonnées de 4.7). En examinant la structure plan par plan, pour des valeurs consécutives de y , on note que Se1 et Se2 se trouvent disposés au sein des mêmes couches (010) avec Cu2 et Sn, tandis que les Se3 sont situés dans les couches intermédiaires, qu’ils partagent avec les Cu1.

Les coordonnées atomiques réelles peuvent dévier des valeurs “idéales” du tableau 4.5. Par exemple, les coordonnées de Cu1 (Tab.4.3, d’après [\[Delgado](#)

Tableau 4.4: Coordonnées atomiques de CTSe au sein de la structure zincblende, étendues à la cellule monoclinique, en unités $\mathbf{A}/8$, $\mathbf{B}'/12$, $\mathbf{C}/8$. La dernière colonne indique l'atome équivalent du tableau 4.5 obtenu par la translation $(-\frac{1}{8} \frac{1}{4} \frac{1}{8})$.

Atome	Coordonnées			Atome équivalent
Nr.	(8x)	(12y)	(8z)	dans le Tab 4.5
cations				
1	0	0	0	iv
2	4	0	4	i
3	4	2	0	v
4	0	2	4	xii
5	0	4	0	x
6	4	4	4	vii
7	4	6	0	iii
8	0	6	4	ii
9	0	8	0	vi
10	4	8	4	xi
11	4	10	0	ix
12	0	10	4	viii
anions				
13	1	0	3	xxiv
14	5	0	7	xxi
15	1	2	7	xiii
16	5	2	3	xx
17	1	4	3	xv
18	5	4	7	xviii
19	1	6	7	xxii
20	5	6	3	xxiii
21	1	8	3	xix
22	5	8	7	xiv
23	1	10	7	xvii
24	5	10	3	xvi

et al., 2003]) sont $0.371 = \frac{2.968}{8}$; $0.257 = \frac{3.084}{12}$; $0.616 = \frac{4.928}{8}$. On peut identifier l'atome numéro $i(\frac{3}{8} \frac{3}{12} \frac{5}{8})$ du tableau 4.5.

De façon similaire, les autres atomes du tableau 4.3 (extraite de Delgado *et al.* [2003]) peuvent être identifiés; le premier atome de chaque espèce dans le tableau 4.5 est bien celui dont les coordonnées figurent, à un petit décalage près, dans la liste de Delgado *et al.* [2003]: Cu2 $\rightarrow v$; Sn $\rightarrow ix$; Se1 $\rightarrow xiii$; Se2 $\rightarrow xvii$; Se3 $\rightarrow xxi$.

Tableau 4.5: Coordonnées atomiques nominales (sans distorsion) de la structure monoclinique CTSe, en unités $\mathbf{A}/8$, $\mathbf{B}'/12$, $\mathbf{C}/8$. La dernière colonne indique l'atome équivalent du tableau 4.4 obtenu en appliquant le vecteur de translation $(\frac{1}{8} \frac{1}{12} -\frac{1}{8})$.

Type	Atome Nr.	Coordonnées (8 <i>x</i>) (12 <i>y</i>) (8 <i>z</i>)			Atome équivalent dans le Tab 4.4
cations					
Cu1	i	3	3	5	6
	ii	7	9	5	12
	iii	3	9	1	11
	iv	7	3	1	5
Cu2	v	3	5	1	7
	vi	7	11	1	1
	vii	3	7	5	10
	viii	7	1	5	4
Sn	ix	3	1	1	3
	x	7	7	1	9
	xi	3	11	5	2
	xii	7	5	5	8
anions					
Se1	xiii	0	5	0	19
	xiv	4	11	0	14
	xv	0	7	4	21
	xvi	4	1	4	16
Se2	xvii	0	1	0	15
	xviii	4	7	0	22
	xix	0	11	4	13
	xx	4	5	4	20
Se3	xxi	4	3	0	18
	xxii	0	9	0	23
	xxiii	4	9	4	24
	xxiv	0	3	4	17

Une identification de “bons” vecteurs de translation, qui permettent de passer des coordonnées “zincblende nominales” (le Tab.4.4) aux coordonnées “compatibles avec le groupe de symétrie C_c ” (le Tab.4.5) est expliquée par la Figure 4.6. On voit dans cette figure que la structure zincblende, regardée plan par plan perpendiculairement au vecteur $\mathbf{B}$ de la phase monoclinique, montre les mêmes motifs, notamment les chaînes zigzag d’orientation générale $[101]$. Chaque chaîne consiste en une succession -cation-anion- dans le plan en question, deux liaisons

par atome sortant du plan et connectant la chaîne en question avec ces homologues du dessus et du dessous. Il n'y a que deux projections différentes de ces chaînes sur le plan (010); les deux motifs correspondants se répètent en alternance avec la périodicité $y = \frac{1}{3}$ ($= \frac{4}{12}$, v. la Fig.4.6).

Une comparaison des projections dans les colonnes gauche et droite de la Figure 4.6 permet d'identifier facilement des translations valides. Par exemple, le cation à (000) (côté gauche-bas de la figure gauche-haut) est translaté, par le vecteur $(\frac{7}{8}, \frac{3}{12}, \frac{1}{8})$, vers la position cationique au côté droite-bas de la figure droite-bas. Cette translation a été choisie auparavant pour effectuer un passage du tableau 4.4 au tableau 4.5. Il y a plusieurs autres translations qui produisent un décalage équivalent.

Lorsque l'on veut préciser la relation entre les structures CZTSe et CTSe, il faut réaliser (voir plus loin) qu'aucun sous-réseau n'est réservé pour un cation donné, qu'il s'agisse aussi bien de Cu ou de Sn sommmuns aux deux composés. Au contraire, on peut constater que les "ondes de concentration" de chaque espèce se développent le long du vecteur [010] monoclinique, de sorte que deux périodes

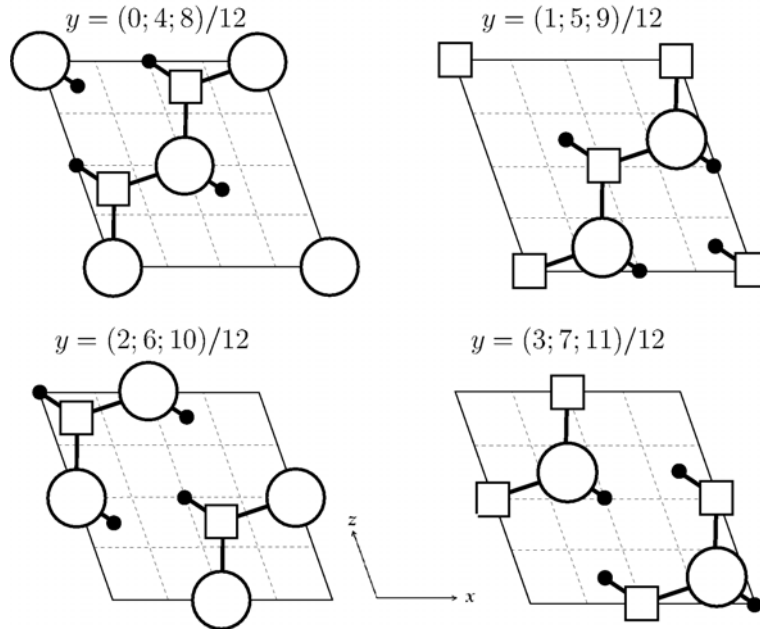


Figure 4.6: Placement des atomes dans les plans consécutifs (010) de la structure monoclinique de CTSe. Colonne gauche: dans la structure "zincblende", comme dans le tableau 4.4. Colonne droite: dans la structure "native" de CTSe, comme dans le tableau 4.5. Les cations sont indiqués par des cercles blancs; les anions par des carrés. Des points épais montre les projections (x, z) des atomes situés dans les plans voisins du dessous et du dessus.

de CTSe correspondent à trois périodes de CZTSe. Dans la séquence des plans (010), nous trouvons des plans Cu-Sn communes aux deux structures. D'ailleurs, la structure CTSe contient des plans Cu-Cu et la structure KS contient des plans Cu-Zn. Examinons les chaînes cation-anion- qui se déploient dans le sens général [010] et relient entre eux les plans (010) consécutifs de CTSe; dans la KS, les chaînes correspondantes se développent le long des diagonales basales de la maille quadratique. Dans CZTSe, un atome de Sn est toujours "isolé" entre deux atomes de Zn, alors que la structure CTSe contient des paires d'atome de Sn voisins (séparés par un seul anion). Ces similarités et différences ont un impact sur les spectres de vibration des deux systèmes.

La Figure 4.7 permet de comparer la séquence et la connectivité des cations dans les deux structures. Comme déjà indiqué, trois mailles de CZTSe (panneau

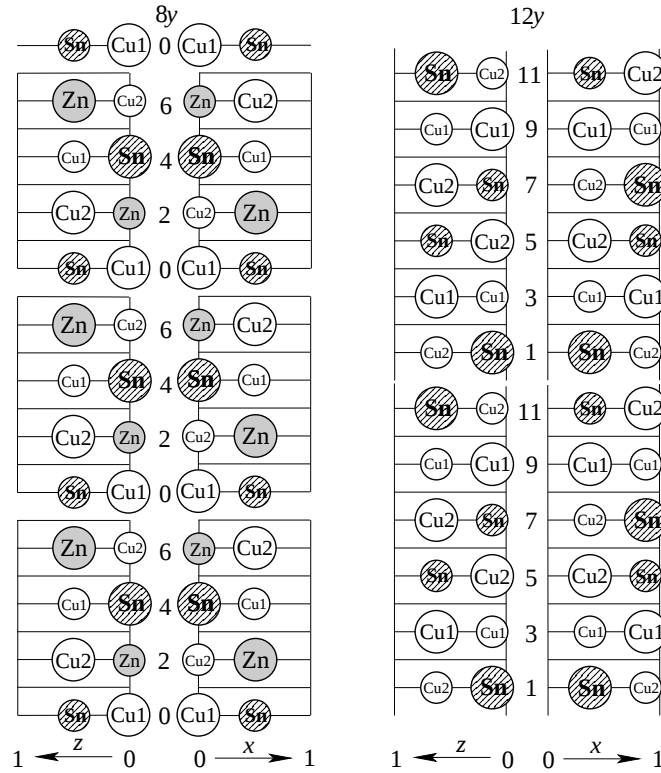


Figure 4.7: Placement des cations dans les deux structures CZTSe (à gauche) et CTSe (à droite), représentées au moyen de leur maille commun monoclinique, triplée le long de [010], pour CZTSe; et doublée pour CTSe. Dans chaque cas, les projections dans les plans (100) et (010) sont schématiquement montrées. Seuls les cations sont montrés à travers leurs projections dans les plans (x, y) et (z, y) . La taille du cercle indique la proximité (grands cercles) ou l'éloignement (petits cercles) par rapport au plan de projection. Voir la Figure 4.6 pour les projections sur le plan (x, z) .

gauche) correspondent à deux mailles de CTSe (panneau droit), pour un total de 12 plans cationiques. Généralement, la structure CTSe est plus riche que la structure CZTSe de type KS, formée par l’alternance des deux plans, (Cu,Sn) et (Cu,Zn). Les motifs structuraux de CTSe sont discutés plus bas, lors de discussion des phonons.

4.3 Optimisation de la structure

Les coordonnées internes des atomes au sein de la structure monoclinique CTSe ont été données par [Delgado *et al.* \[2003\]](#). Rappelons que le réseau supposé correspond à la structure zincblende très peu déformée, avec un placement ordonnée des atomes Cu et Sn sur les sites cationiques.

Au cours de la relaxation (réalisée par la méthode SIESTA, en utilisant la LDA), même si aucune contrainte de symétrie a été imposé sur le réseau, celui-ci est resté monoclinique [α et γ sont maintenus à $(90 \pm 10^{-4})^\circ$]. Les paramètres de maille relaxés issus du calcul sont indiqués dans le tableau 4.6, en comparaison avec l’expérience. Notons que la définition de a et c est apparemment inversée dans le travail de [Delgado *et al.* \[2003\]](#), par rapport à celle que nous avons retenue.

La sous-estimation des paramètres de maille en LDA est typique; l’erreur actuelle (1%, pour le volume) est en fait inhabituellement faible. Nous notons toutefois que les données expérimentales [Marcano *et al.* \[2002, 2001\]](#) ($a=6.5936$ Å, $b=12.1593$ Å, $c=6.6084$ Å, $\beta=108.56^\circ$) sont plutôt en désaccord avec les résultats de [Delgado *et al.* \[2003\]](#) ainsi que avec nos propres résultats.

Une attribution de différents sites avec leurs coordonnées respectives, extraites par diffraction de rayons X, est donnée dans le tableau 4.3 (reproduit de Tab. 3 de [Delgado *et al.* \[2003\]](#)). Puisque le calcul via SIESTA n’impose pas de contraintes de symétrie, les coordonnées des 24 atomes sont ajustés indépendamment, en même temps que les paramètres de maille, au cours de la relaxation. Afin de faciliter la comparaison avec l’expérience, les coordonnées relatives résultantes au sein de chaque groupe de (quatre) atomes sont moyennées, par application de

Tableau 4.6: Paramètres relaxés de la structure monoclinique CTSe calculés par la méthode SIESTA en utilisant la LDA, comparés aux valeurs expérimentales de [Delgado *et al.* \[2003\]](#).

Paramètres:	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å ³)
Notre calcul	6.939	11.950	6.975	109.75°	544.45
Exp.	6.967	12.049	6.945	109.19°	550.6

transformations de symétrie sur les positions correspondantes de Wyckoff. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7: Coordonnées internes de CTSe calculés, comparées aux valeurs expérimentales [Delgado *et al.*, 2003] (exprimées en positions Wyckoff 4a du groupe d'espace Cc). Les valeurs calculées sont moyennées sur quatre positions théoriquement équivalentes au sein de chaque type.

Type	x	y	z
Calcul			
Cu1	0.3864	0.2535	0.6206
Cu2	0.3983	0.4175	0.1206
Sn	0.3772	0.0914	0.1015
Se1	0.0344	0.4023	0.0090
Se2	-0.0207	0.0838	-0.0209
Se3	0.5261	0.2660	-0.0203
Expérience			
Cu1	0.371(3)	0.257(1)	0.616(3)
Cu2	0.370(3)	0.418(1)	0.116(3)
Sn	0.363(3)	0.091(1)	0.107(3)
Se1	0.000	0.409(1)	0.000
Se2	-0.026(3)	0.078(1)	-0.015(3)
Se3	0.503(3)	0.259(1)	-0.014(3)

Tableau 4.8: Longueurs de liaison dans CTSe selon nos calculs et les données de diffraction des rayons X de Delgado *et al.* [2003].

	Cu1	Cu2	Sn
Calcul			
Se1	2.380	2.384	2.679
Se2	2.366	2.370	2.602
Se3	2.367	2.370	2.595
Expérience			
Se1	2.44(2)	2.44(2)	2.59(2)
Se2	2.39(2)	2.38(7)	2.57(3)
Se3	2.43(3)	2.43(3)	2.51(2)

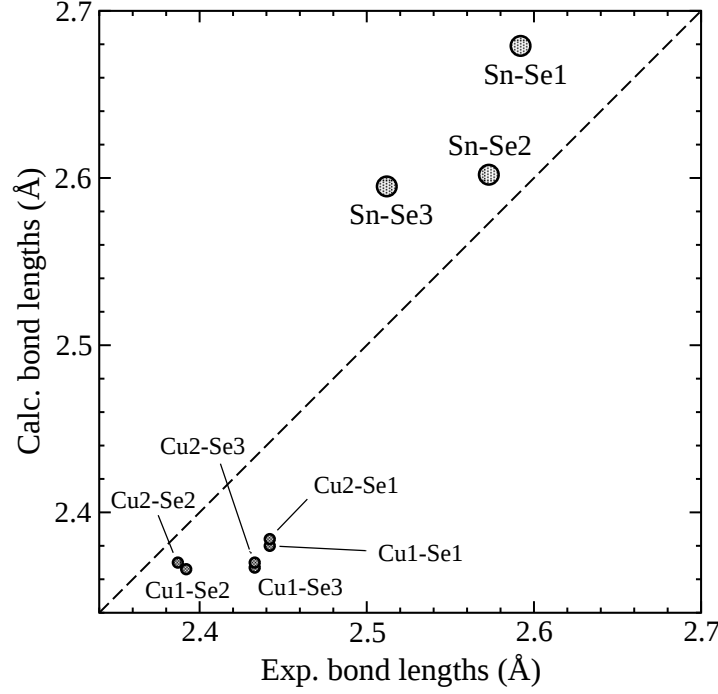


Figure 4.8: Distances interatomiques premiers voisins d'après nos calculs SIESTA et d'après les mesures expérimentales de [Delgado *et al.* \[2003\]](#).

Les longueurs de liaison issues de l'optimisation de la structure, moyennées parmi toutes les longueurs du même type présentes dans la maille, sont résumées dans le tableau 4.8 et comparées aux valeurs expérimentales. Pour une comparaison directe, ces mêmes valeurs sont reportées dans la Figure 4.8. L'accord général assez bon, même si on peut noter que les liaisons Sn-Se sont systématiquement surestimées par le calcul. Par contre, les longueurs de liaisons Cu-Se théoriques sont légèrement plus petites que celles données par l'expérience. En d'autres termes, les atomes Se1 et Se2 sont décentrés au sein de leurs tétraèdres cationiques respectifs, de sorte qu'ils se trouvent rapprochés de Cu et éloignés de Sn.

4.4 Modes de vibration

Le calcul de phonons au centre de ZB de CTSe donne trois modes acoustiques à la fréquence zéro et 69 ($= 24 \times 3 - 3$) autres modes. Ces derniers, lorsqu'on néglige la différence entre les cations, correspondraient aux phonons acoustiques ou optiques, pour les valeurs de $\mathbf{q}$ égales à zéro ou non, du réseau prototype zincblende. Puisque l'information expérimentale concernant les vibrations correspond souvent à une étude IR ou Raman, portant sur les phonons au centre de

ZB, ce sont les modes de vibration à $\mathbf{q} \approx 0$ qui nous intéressent. La vibration au centre de ZB dans un semiconducteur binaire simple implique le mouvement de tous les cations en phase, notamment dans un mode optique, contre les anions. L'identification de tels modes ne pose pas de problèmes dans semiconducteurs simples; cependant dans des alliages, ou dans semiconducteurs composés, où la taille de la maille périodique augmente, on se retrouve avec plusieurs branches phonons repliées au sein d'une ZB qui se voit diminuée, et l'analyse des modes n'est pas toujours facile. Dans ce contexte, une procédure de projection des modes vers une valeur quelconque de $\mathbf{q}$ peut être utile. Cette technique a été présenté dans le chapitre 2 (l'équation 2.40) et appliquée à l'analyse des modes de CZTSe-KS dans le chapitre 3. Dans ce qui suit, une analyse similaire est menée pour CTSe, en faisant référence à CZTSe.

Comparons d'abord les densités totales des modes au centre de zone des deux phases, calculées selon l'équation (2.39), dans la Figure 4.9. On note, pour les deux systèmes, une présence de deux groupes de raies, séparés par une plage spectrale centrée à 125 cm^{-1} , avec une interruption côté hautes fréquences à environ 240 cm^{-1} . Dans CTSe, les deux groupes sont beaucoup plus larges,

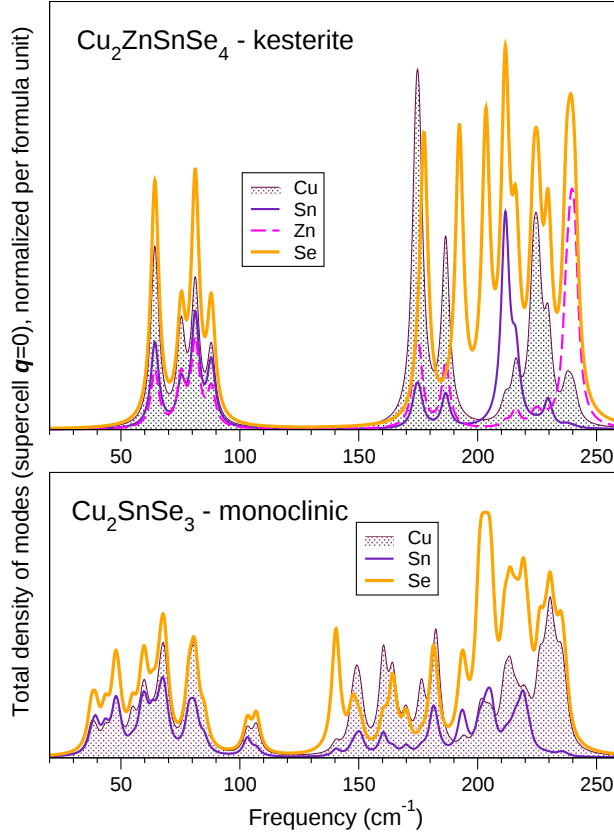


Figure 4.9: Densité totale des modes de vibration par espèce atomique pour les structures CZTSe-KS (panneau supérieur) et CTSe (panneau inférieur). Un élargissement artificiel du paramètre de demi-largeur à 2 cm^{-1} est introduit pour une meilleure visibilité (également dans les figures suivantes).

simplement du fait du plus grand nombre de branches phononiques, repliées vers la ZB compactée.

La projection à $\mathbf{q} = 0$ relative à la structure zincblende permet de “nettoyer” le spectre, de façon que la contribution des modes originaires du bord de la ZB au sein de la zincblende, mais apparente au centre de la ZB pour un semiconducteur composé, soient supprimée.

La Figure 4.10 compare la densité d’états de vibration, calculée selon l’équation (2.41) pour $\mathbf{q} = 0$, dans le cas de CTSe, au spectre correspondant de CZTSe-KS. Ce dernier spectre a déjà été représenté dans la Figure 3.9 du chapitre précédent, mais, dans le cas présent, la demi-largeur de pics est réduite (2 cm^{-1}).

Dans les spectres de vibration de deux systèmes, on peut identifier trois groupes de raies, bien séparés les uns des autres. Ces groupes correspondent

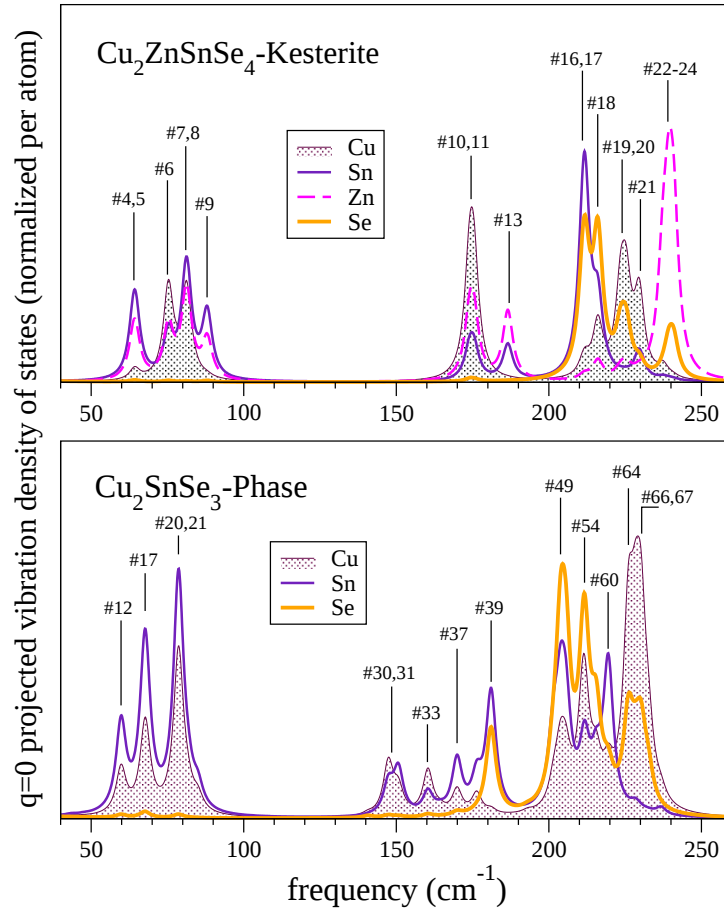


Figure 4.10: Densité de modes au centre de zone pour la structure CZTSe de type KS (panneau supérieur) et pour la structure CTSe (panneau du bas). Certains modes sont numérotés dans la figure, pour faciliter la discussion (voir texte).

aux plages spectrales $50\text{--}90\text{ cm}^{-1}$, $140\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ et $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$. A noter que le deuxième groupe se trouve plus large et plus amorti dans le cas de CTSe que dans le cas de CZTSe. Les deux autres groupes conservent une largeur équivalente à celle observée dans le cas de la structure KS, mais leurs compositions (en ce qui concerne la participation des différents atomes aux vibrations) ne sont pas tout à fait identiques. A noter également que le décompte des modes au sein de chaque groupe est identique pour les phase KS et CTSe, en cela qu’il y a trois modes de centre de ZB dans le cas de CTSe pour un mode dans le cas de KS. Par exemple, les modes 10 à 13 de KS sont “remplacés” par les modes 30 à 39 de la phase secondaire CTSe.

Avant de passer à la discussion des motifs de vibration des divers modes, discutons le classement des modes par symétrie.

Analyse par symétrie de la densité de modes pour les deux structures CZTSe et CTSe

L’analyse des modes par symétrie permet de juger lesquels sont Raman- ou infrarouge- actifs. Cette analyse est effectuée par le biais d’une projection des modes (vecteurs propres de vibration) sur les coordonnées symétrisées produites dans les différentes représentations irréductibles (RepIr) du groupe d’espace du composé. Les coordonnées symétrisées sont accessibles (parmi d’autres sources possibles) sur le serveur de *Bilbao crystallographic Server* [www02] dans la section de théorie de l’état solide – *Solid State Theory Applications (SAM)* [www02a].

Revenons brièvement à la CZTSe pour expliquer l’analyse de symétrie des modes. Le tableau 4.9 montre les positions des atomes considérées pour le calcul.

Le tableau 4.10 indique les déplacements individuels cartésiens des atomes de la structure CZTSe de type KS via les coordonnées symétrisées correspondant à

Tableau 4.9: Positions des atomes au sein de la structure CZTSe (groupe d’espace $I\bar{4}$).

Élément	Position Wychoff	Coordonnées $(0\ 0\ 0) + (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
Cu	a	$(0\ 0\ 0)$
Cu	c	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})$
Sn	b	$(0\ 0\ \frac{1}{2})$
Zn	d	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4})$
Se	g	$(x, y, z)\ (-x, -y, z)\ (y, -x, -z)\ (-y, x, -z)$ avec “parfait” $(x, y, z) = (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{8})$

Tableau 4.10: Participation des atomes situés aux divers positions Wyckoff du groupe d'espace $I\bar{4}$ pour les modes de vibration correspondants aux représentations irréductibles A , B et E .

Wyckoff positions	Représentations irréductibles		Décompte des modes ($\sum$ de 8 atomes $\times$ 3 = 24)	
	A	B		E
(2a)		1	1	$1 + 1\times 2 = 3$
(2b)		1	1	$1 + 1\times 2 = 3$
(2c)		1	1	$1 + 1\times 2 = 3$
(2d)		1	1	$1 + 1\times 2 = 3$
(8g)	3	3	3	$3 + 3 + 3\times 2 = 12$

RepIr du groupe d'espace $I\bar{4}$ (Nr 82). En fait, pour la structure CZTSe de type KS, il y a trois représentations irréductibles. A noter que celle à deux dimensions, E , reportée dans le tableau 4.10, est exprimée en fonction de ses deux partenaires, E^1 et E^2 . Leurs combinaisons linéaires, $E^1 \pm E^2$, donne les déplacements cartésiens X et Y sous-jacents aux modes. Les vibrations des atomes situés aux différentes positions de Wyckoff sont illustrées dans le tableau 4.10.

D'après l'information disponible sur le serveur cristallographique de Bilbao, les modes attribués aux trois représentations irréductibles (RepIr) A , B et E sont Raman actifs tandis que les modes B et E sont infrarouge (IR) actifs. Les coordonnées symétrisées pour les modes bidimensionnels E sont bien exprimées au moyen de combinaisons linéaires de leurs deux partenaires respectifs, qui définissent le système possible de transformations de symétrie, comme indiqué dans le tableau 4.11 pour les anions et dans le tableau 4.12 pour les cations. Le tableau 4.12 montre que pour les quatre cations, les déplacements "élémentaires" sont les mêmes, correspondant à Z pour le mode B , X pour le mode $(E^1 + E^2)$ et Y pour le mode $(E^1 - E^2)$.

Par ailleurs, les déplacements "élémentaires" au sein de chaque représentation irréductible (RepIr) sont affichés en cliquant sur "Show" dans le tableau "Mechanical Representation" pour une position Wyckoff donnée [www02a]. Par exemple, l'information correspondant à la position (8g) est précisée dans le tableau 4.11, et pour les sites cationiques dans le tableau 4.12. Le tableau 4.11 montre qu'il y a trois modes pour chacun des RepIr A , B , $(E^1 + E^2)$ et $E^1 - E^2$, numérotés dans le tableau.

Les anions dans les positions (8g) possèdent trois coordonnées libres (x, y, z) . Elles ne diffèrent que faiblement des positions "idéales" indiquées en tête du tableau 4.11 qui identifie les anions. Les quatre sites "g" restants sont obtenues par translation $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. En ce qui concerne les positions des cations, "a" et "c"

Tableau 4.11: Coordonnées symétrisées pour différents modes de vibration construits par déplacements cartésiens individuels $\pm(X, Y, Z)$ d'anions dans CZTSe.

Modes	Sites anioniques: $(000)^+; (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})^+$			
	$(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{8})$	$(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{8})$	$(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{7}{8})$	$(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{7}{8})$
$A \#1$	Y	$-Y$	X	$-X$
$A \#2$	$-X$	X	Y	$-Y$
$A \#3$	$-Z$	$-Z$	Z	Z
$B \#1$	Y	$-Y$	$-X$	X
$B \#2$	$-X$	X	$-Y$	Y
$B \#3$	Z	Z	Z	Z
$(E^1 + E^2) \#1$	X	X	—	—
$(E^1 + E^2) \#2$	Y	Y	—	—
$(E^1 + E^2) \#3$	Z	$-Z$	—	—
$(E^1 - E^2) \#1$	—	—	Y	Y
$(E^1 - E^2) \#2$	—	—	X	X
$(E^1 - E^2) \#3$	—	—	$-Z$	Z

sont occupés par Cu, “b” par Sn et “d” par Zn.

Notons que l'attribution exacte des modes de vibration qui se transforment via le même RepIr n'est pas unique; n'importe quel choix de leurs combinaisons linéaires est possible. Par exemple, le bloc A ne peut contenir que les trois modes de nature purement anionique dans une combinaison linéairement indépendante arbitraire. Cependant, pour les modes B , les déplacements selon Z de certains cations peuvent être mélangés. Il y aura, au total, 7 modes B qui proviennent de trois déplacements anioniques (orthogonales) pour un déplacement par cation, à partir desquels divers combinaisons linéaires peuvent être construites. Dans les

Tableau 4.12: Similaire au tableau 4.11, pour les cations..

Modes	Positions Wyckoff			
	(2a)	(2b)	(2c)	(2d)
B	Z	Z	Z	Z
$(E^1 + E^2)$	X	X	X	X
$(E^1 - E^2)$	Y	Y	Y	Y

tableaux 4.11 et 4.12, on peut noter que, par exemple, l'analogue du mode Γ dans la structure zincblende, correspondant à la vibration du sous-réseau quasi-rigide des cations contre le sous-réseau rigide des anions, se trouve décomposé sous forme de RepIr B (correspondant à les déplacements tous selon Z) et la partie doublement dégénérée, E^1 et E^2 ou autrement $(E^1 + E^2)$ et $(E^1 - E^2)$, qui décrit les déplacements dans le plan (x, y) . Par ailleurs, les trois modes acoustiques $\Gamma = 0$ (tous les atomes vibrent en phase) se trouvent partagés entre le bloc B (1 mode), et (deux autres modes) les deux partenaires du bloc E . On trouve $3 \times A + 6 \times B + 6 \times E \rightarrow 21$ modes optiques, comme prévu à partir du décompte 8 atomes $\times$ 3 – 3 modes acoustiques. Soulignons que la séparation entre les deux partenaires orthogonaux E^1 et E^2 est arbitraire, si bien que toutes les combinaisons linéaires possibles entre eux peuvent être considérées, à condition que cela aboutisse à un système de modes de vibration orthogonaux.

La structure monoclinique CTSe appartient au groupe d'espace Cc ($N^\circ 9$). Cette structure ne possède que les positions Wyckoff (4a); pour chacune des six espèces (deux sites de Cu, un site de Sn, et les trois sites de Se) les coordonnées respectives sont obtenues en combinant les positions internes (x, y, z) et $(x, \bar{y}, z + \frac{1}{2})$ avec les translations $(000)^+$; $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)^+$. Les coordonnées symétrisées pour ce système peuvent être également obtenues par le biais du serveur cristallographique de Bilbao [www02]. Il n'y a que deux RepIr, A' et A'' , et l'attribution de déplacement cartésiens correspondants est précisée dans le tableau 4.13. La même ressource web nous dit que tous les modes sont à la fois Raman et infrarouge actif.

Le calcul de phonons par SIESTA ne fait aucune usage de symétrie. Cependant, à partir de vecteurs propres obtenus, on peut analyser *a posteriori* quel mode de vibration appartient à quelle RepIr (pour les cristaux parfaits), ou le pourcentage de telle ou telle RepIr dans les modes mixtes (en cas de cristaux défectueux ou non idéaux). Une telle décomposition est réalisée par projection des vecteurs propres, comme l'on réalise une projection de modes sur différents vecteurs $\mathbf{q}$ (voir l'équation 2.40).

Tableau 4.13: Coordonnées symétrisées construites à partir des déplacements cartésiens d'atomes dans CTSe selon IrReps A' , A'' du groupe d'espace Cc .

Sites	modes A'			modes A''		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3
(x, y, z)	Z	Y	X	$-Z$	Y	$-X$
$(x, -y, z + 1/2)$	Z	$-Y$	X	Z	Y	X

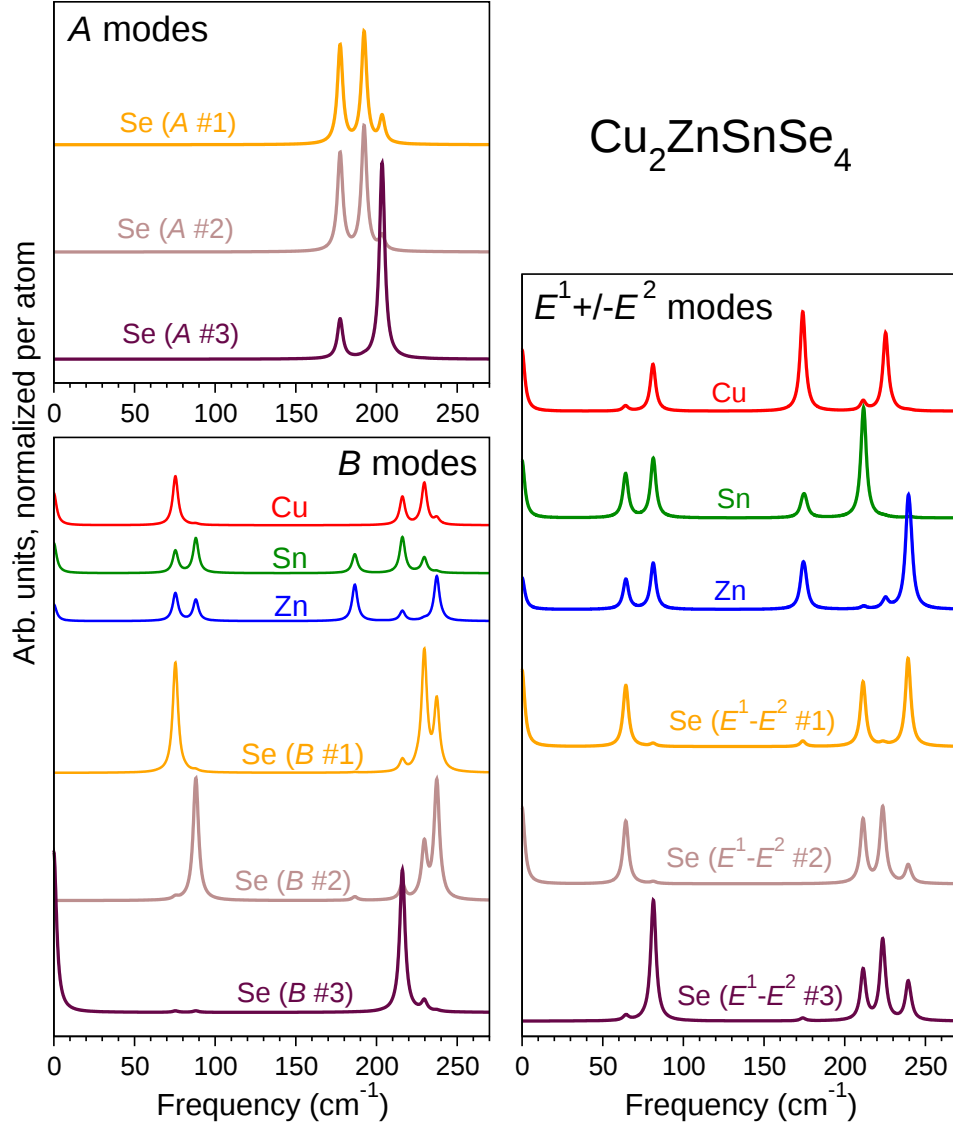


Figure 4.11: Spectres de vibration résolu par espèce de CZTSe, décomposée par projections sur les RepIr A , B et E (voir l'équation 4.10). La décomposition en modes individuels au sein des blocs A , B et E est arbitraire.

La formule explicite de la projection est suivante:

$$I_{\aleph}^{\nu}(\omega) = \sum_i \left| \sum_{\alpha \in \aleph} \mathbf{A}_i^{\alpha} \mathbf{S}^{\alpha\nu} \right|^2 \delta(\omega - \omega_i). \quad (4.10)$$

Ici, ν numérote les RepIr, α — les atomes de l'espèce $\aleph$, i sont des modes de vibration de vecteurs propres $\mathbf{A}_i^{\alpha}$ et valeurs propres ω_i . $\mathbf{S}^{\alpha\nu}$ sont les coordonnées

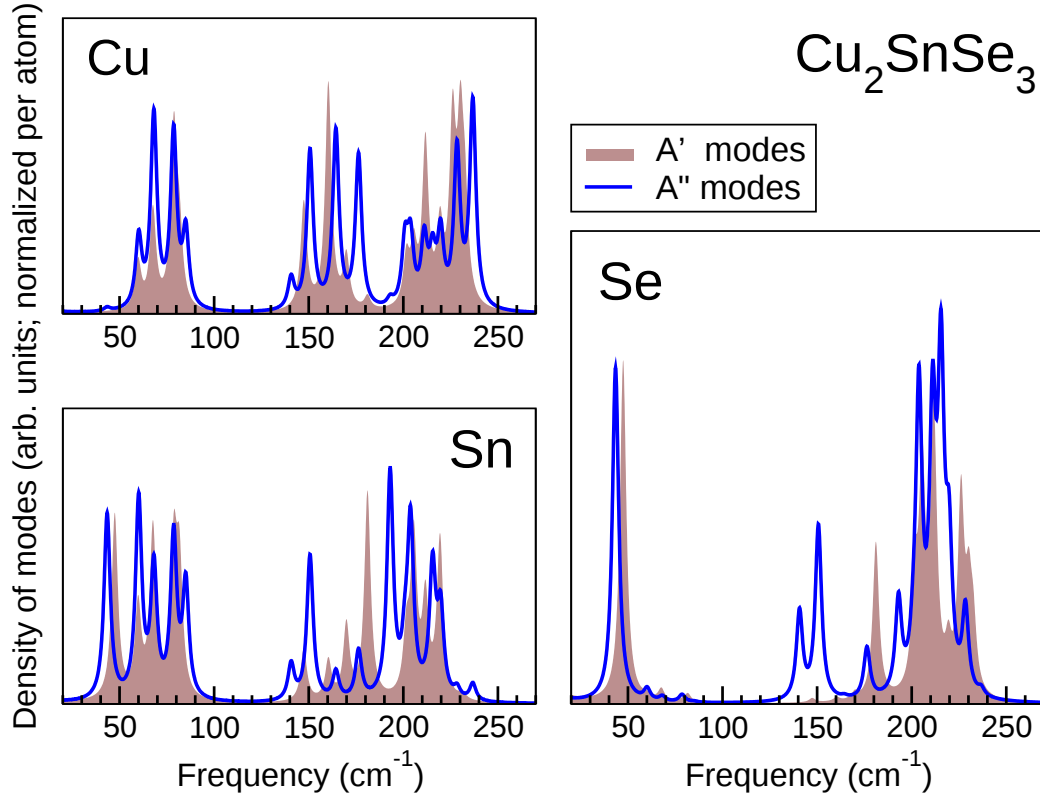


Figure 4.12: Contribution des différents espèces chimiques aux modes de vibration de CTSe, pour les projections correspondant aux RepIr A' et A'' (voir l'équation 4.10).

symétrisées, précisées pour nos systèmes dans les tableaux 4.11, 4.12 et 4.13. Les $\mathbf{A}_i^\alpha$ et $\mathbf{S}^{\alpha\nu}$ sont à nouveau des vecteurs dans l'espace cartésien (3 dimensions); leur produit scalaire effectue notamment la projection de chaque mode sur le sous-espace correspondant à tel ou tel RepIr (ou les partenaires de ce dernier si sa dimension est supérieure à 1).

Le résultat de la décomposition des modes de vibration selon leur symétrie est présenté dans la Figure 4.11 pour CZTSe et dans la Figure 4.12 – pour CTSe. Rappelons encore que la séparation des vibrations d'une espèce atomique donnée en modes “nets” de même symétrie est toujours ambiguë. Ceci concerne notamment la contribution de Se aux modes multiples (les trois modes A , les trois modes B et les trois modes de caractère $(E^1 - E^2)$). En outre cette analyse offre la possibilité d'amplifier ou de supprimer dans le calcul les modes qui peuvent être observés expérimentalement, par exemple, selon la géométrie de diffusion Raman adoptée.

Pour la CTSe qui possède une symétrie plus basse que CZTSe, l'information gagnée par une projection sur divers RepIr est moins riche. Les spectres de modes correspondants à chacune de deux RepIr restent denses et occupent sensiblement

le même intervalle des fréquences. En outre, les deux RepIr sont identiques en ce qui concerne l'activité IR et Raman de “leurs” modes. Néanmoins il est remarquable, et potentiellement intéressant pour des futures recherches, que certains intervalles spectraux relèvent quasi totalement de l'une ou l'autre RepIr. Par exemple, les vibrations de Se autour de 150 cm^{-1} possèdent nettement la symétrie A'' et non la symétrie A' (voir la Figure 4.12).

Revenons maintenant à une inspection plus détaillée des modes de vibration, selon leur appartenance aux trois groupes identifiés ci-avant.

4.4.1 Modes basses fréquences ($50 - 90\text{ cm}^{-1}$)

Les vibrations au sein de ce groupe sont, essentiellement, les modes acoustiques de bord de ZB de la structure zincblende. Le fait qu'elles correspondent à une projection nette non nulle est dû à la non-équivalence des cations, les contributions relatives à Se s'annulant quant à elles. Dans ces modes, les cations tendent à se déplacer en phase avec, au moins, certains anions voisins. Dans le **mode #12** (à 59.8 cm^{-1}), les chaînes $-Cu1-Se3-Cu1-Se3-$ traversant le cristal le long de $[101]$ se déplacent en bloc rigide parallèlement à l'axe de la chaîne, tandis que le reste du cristal, de composition $(Cu2+Sn+Se1+Se2)$, se déplace en bloc rigide en sens opposé. Dans le **mode #13** (60.1 cm^{-1}), deux plans adjacentes (010) , de composition $(Cu2+Sn+Se1+Se2)$, se déplacent en cisaillement, tandis que le troisième plan de composition $(2\times Cu1+2\times Se3)$, contenant les chaînes mentionnées précédemment, reste immobile. En conséquence, ce mode donne une contribution nulle à la densité de modes projetée à $\mathbf{q}=0$. Le **mode #17** à 67.7 cm^{-1} implique un mouvement presque parfaitement planaire, concernant divers plans (010) , le long de la direction générale $[001]$. Dans ce mode, Sn et Se1 vibrent grosso modo dans le même sens, tandis que Cu2 et Se2 vibrent dans le sens opposé. Quant à Cu1 et Se3, là encore, ils ne sont pas beaucoup impliqués. Ces trois modes sont montrés dans la Figure 4.13. Lorsque la fréquence augmente, le repliement des modes de bord de zone devient moins évident. Le déplacement des anions premiers voisins devient de moins en moins accordé en phase, si bien que les modes concernés acquièrent un caractère “optique” de plus en plus marqué.

Dans le **mode #20** (78.6 cm^{-1}) les cations et anions voisins tendent toujours à se déplacer ensemble, si bien qu'il n'y a pas de *stretching* effectif. En revanche, les déplacements des cations et anions s'effectuent quasiment à angle droit, correspondant à un *bending* effectif. Les vibrations relatives au mode #20 sont confinées essentiellement aux plans (001) de la structure monoclinique CTSe, et réalisés le long de $[010]$, comme illustré en haut du panneau gauche de la Figure 4.14. La définition des vecteurs de réseau de la structure monoclinique en section 4.2 montre que ces plans correspondent aux plans (111) de la structure

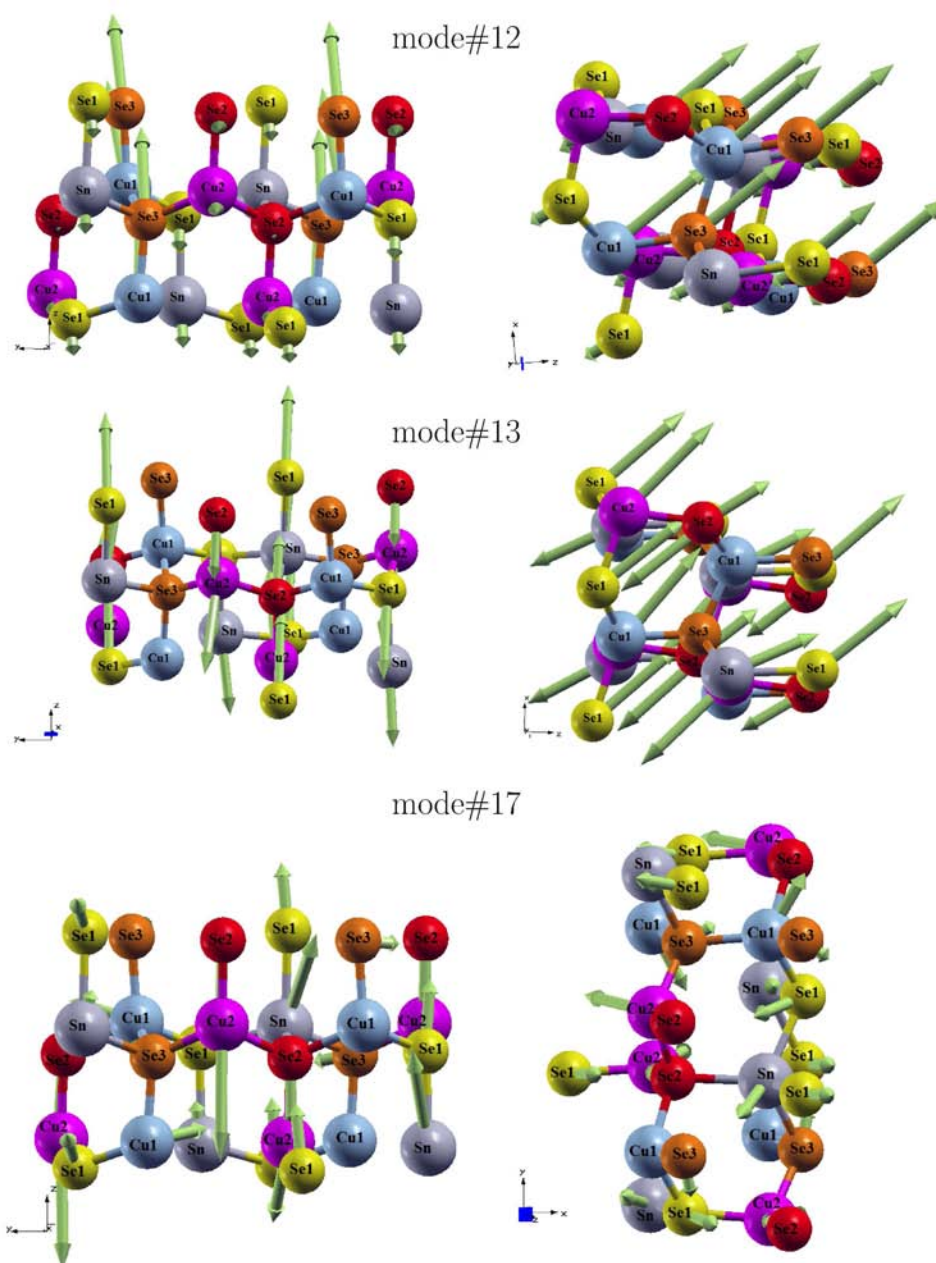


Figure 4.13: Schémas des modes de vibration #12 (59.8 cm^{-1}), #13 (60.1 cm^{-1}) et #17 (67.7 cm^{-1}) représentant les atomes dans les deux plans (011), (101) et dans le plan (110) pour le mode #17.

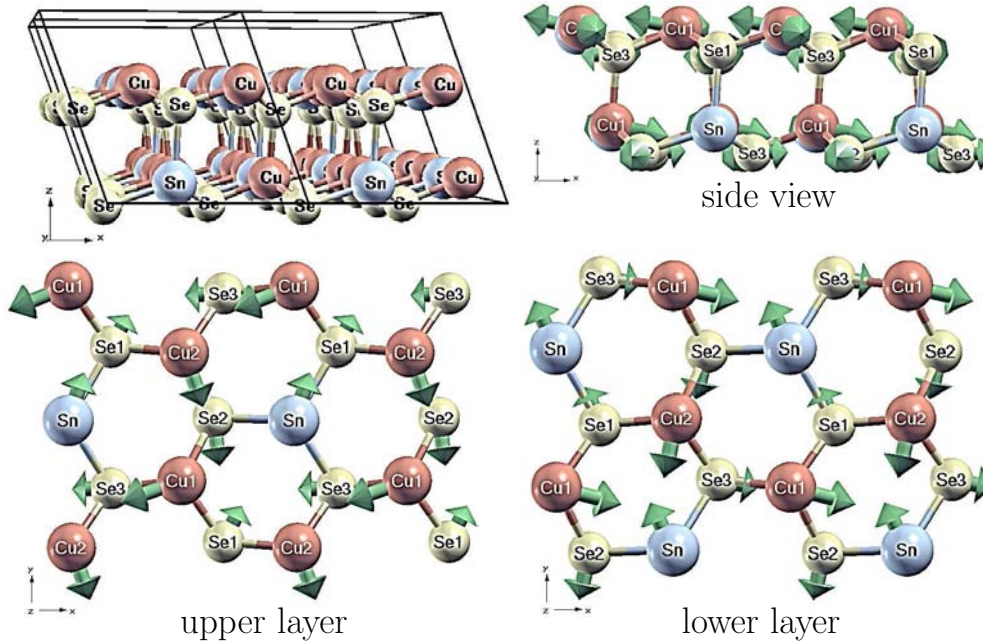


Figure 4.14: Schéma du mode #20 à 79 cm^{-1} dans les deux couches hexagonales et adjacents (001) (Se1 est à l'aplomb de Sn dans les deux couches supérieure et inférieure) en vue de côté le long de [010]. La définition des couches dans la maille primitive est indiquée dans le panneau supérieur gauche.

prototype zincblende (si l'on néglige la différence entre cations) empilés en couches doubles déformés réalisant un réseau cation-anion en "nid d'abeille". Chaque couche double est conforme en composition à la stœchiométrie du composé, et contient les six atomes non équivalents apparus le long du périmètre de chaque hexagone. La présence d'un atome Sn à un sommet déforme, en quelque sorte, la structure hexagonale au sein de ces plans dans la structure relaxée. Cependant, le motif de vibration au sein de chaque plan est parfaitement symétrique: parmi les trois hexagones de la maille primitive dans le plan, l'un se déforme de façon trigonale, tandis que les deux autres qui l'entourent effectuent un mouvement de rotation presque rigide. Les vibrations au sein de deux couches successives sont identiques mais en opposition de phase, correspondant à une distorsion trigonale avec un déplacement des cations vers l'intérieur accompagnant un déplacement des anions vers l'extérieur. Le **mode #21**, dégénéré avec le mode #20, semble identique à ce dernier mode, à ceci près que, le vecteur de déplacement de chaque atome individuel est tourné de 90° . Si on fait la somme des mouvements de tous les atomes de Se, le résultante est quasi nulle, si bien que ces mouvements disparaissent de la densité de modes dans la Figure 4.10.

D'après la fréquence et la composition des modes #20,21 de la structure CTSe,

leurs “homologues naturels” de la structure CZTSe de type KS semblent être les modes #7,8. Cependant, une inspection minutieuse des motifs de vibrations relatifs à ces derniers modes ne donne aucun signe de confinement aux plans (111) de la zincblende, ou, de façon équivalente, aux plans (112) de la structure KS. De la même manière, aucune forme en hexagone n’apparaît dans ces modes relatifs à la KS. Nous avons abondamment discuté ces modes de KS dans [Mortazavi Amiri and Postnikov, 2010], ainsi que dans le chapitre précédent. Une comparaison avec les modes #7 et #8 de la KS (Fig. 3.11) souligne les différences entre les motifs de vibration. Dans le mode #7 de la KS, la tendance à la vibration le long de l’axe tétragonal (x, y) (le long de la diagonale) est préservée, tandis que dans le mode #20 de la CTSe, la vibration est différente et change plan par plan.

4.4.2 Modes intermédiaires (140 – 190 cm^{-1})

Considérons maintenant la gamme des “vrais” modes optiques. L’augmentation graduelle de l’intensité dans la densité des modes projetée à $\mathbf{q}=0$ vers l’extrémité supérieure du spectre montre que le caractère optique (vibration des cations en phase contre les anions) devient plus prononcé au fur et à mesure que la fréquence croît. Un motif typique de vibration correspond à un mouvement de cations avec un certain angle par rapport aux liaisons qui les connecte, avec un caractère *bond-bendig* marqué. En simplifiant, l’angle de déplacement vis-à-vis des liaisons diminue lorsque la fréquence augmente dans la plage $140 \rightarrow 190 \text{ cm}^{-1}$, si bien que les modes de vibration supérieurs sont tout à fait de type *bond-stretching*.

Le mode le plus bas au sein de ce groupe est le **mode #30** (147.4 cm^{-1}). Ce mode est confiné au sein de la double-chaine en zigzag -Cu2-Se2-Cu2-Se2-, formant une bande (ou *stripe*) légèrement déformée autour du plan (100), orientée le long de [001] dans la structure monoclinique. Les bords de cette bande (*stripe*) sont constituées par les chaînes -Cu1-Se3-Cu1-Se3-, liées ensemble dans les plans (010) de composition (Cu1,Se3). Les projections perpendiculaires de ces bandes (*stripes*) sont indiquées sur la partie (a) de la Figure 4.15 par des ovales verts. Les atomes Cu1-Se3 ne vibrent que faiblement, de façon que les atomes situés le long d’une ligne donnée [001] vibrent en phase, en sens opposé à celui des atomes identiques de la bande (*stripe*) voisine – voir la Figure 4.15 (b). Ce mode est un vestige des modes acoustiques de bord de zone. Au contraire, les atomes intérieures Cu2 et Se2 vibrent “optiquement” et “comme au centre de ZB”, i.e., avec des déplacements antiphases des atomes Cu2 en bloc contre les atomes Se2 en bloc, ce qui conduit à une distortion des liaisons au sein de la bande (*stripe*).

Le **mode #31** (149.0 cm^{-1}) diffère en ce que le sens des vibrations des atomes Cu2 et Se2 est alterné dans les plans consécutifs (100). En fait les déplacements Se2 sont considérablement réduits, tandis que les atomes de bord de bande (*stripe*), à savoir Cu1 et Se3 des chaînes -Cu1-Se3-Cu1-Se3-, vibrent l’un contre

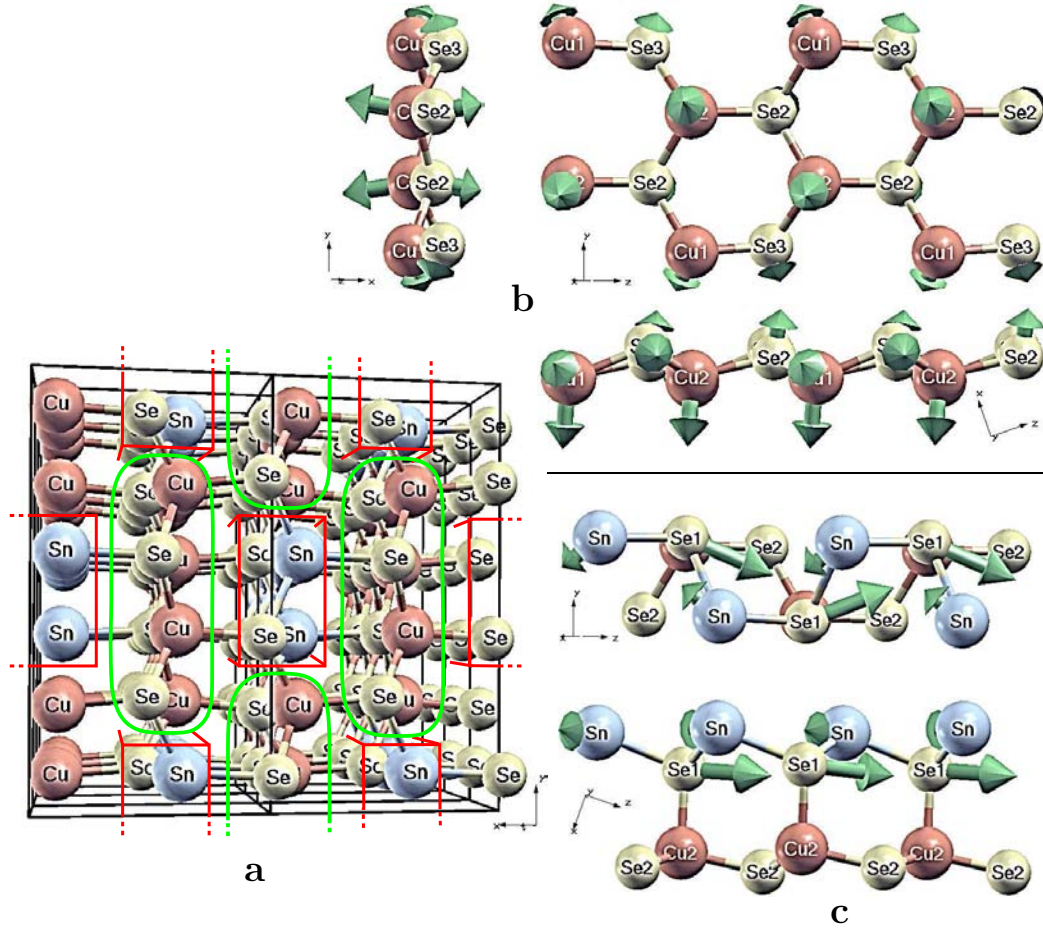


Figure 4.15: a) Structure cristalline de CTSe, vue le long de [001]. Les bandes (stripes) isolées -Sn-Se1-Sn-Se1-, le long desquelles le mode #39 se propage (perpendiculaire au plan de la figure), sont marquées par des rectangles rouges. Les bandes -Cu2-Se2-Cu2-Se2- bordées par les chaînes -Cu1-Se3-Cu1-Se3-, qui s'étendent dans la même direction, sont indiquées par des ovales verts. b) Motifs de vibration du mode #30 à 147 cm⁻¹, pour lequel Cu1 et Se2 vibrent perpendiculairement à "leur" bande (stripe), représenté sous trois projections. c) Motifs de vibration du mode #39 à 181 cm⁻¹ pour lequel Sn et Se1 vibrent le long de "leur" bande (stripe), représentée sous deux projections.

l'autre. En raison de l'inversion générale de tous les déplacements en passant d'un hexagone d'un plan (100) à l'hexagone suivant chimiquement identique, la projection nette au centre de zone de ce mode donne zéro.

Le **mode #32** (150.7 cm⁻¹, Fig. 4.16) correspond sensiblement au même système de bandes (stripes) et de vibrations hors plan. Cependant les déplacements d'atomes de Cu2 consécutifs le long de la bande (stripe) se produisent en sens opposé. Par ailleurs la vibration impliquant les deux Se2 disparaît. Enfin, les

atomes Cu1 développent une vibration effective (en phase) en dehors des plans Cu1,Se3 (010). Les atomes Se2 et Se3 ne participent pas beaucoup à ce mode, tandis que les Se1 sont impliqués à travers une interaction (de type mode acoustique de bord de zone) avec Sn.

Le **mode #33** (160.2 cm^{-1} , Fig. 4.16) est difficile à caractériser en termes simples. En tout cas, le système compréhensible de bandes (*stripes*) et motifs simples de vibration en alternance plan par plan disparaît, sans pouvoir définir

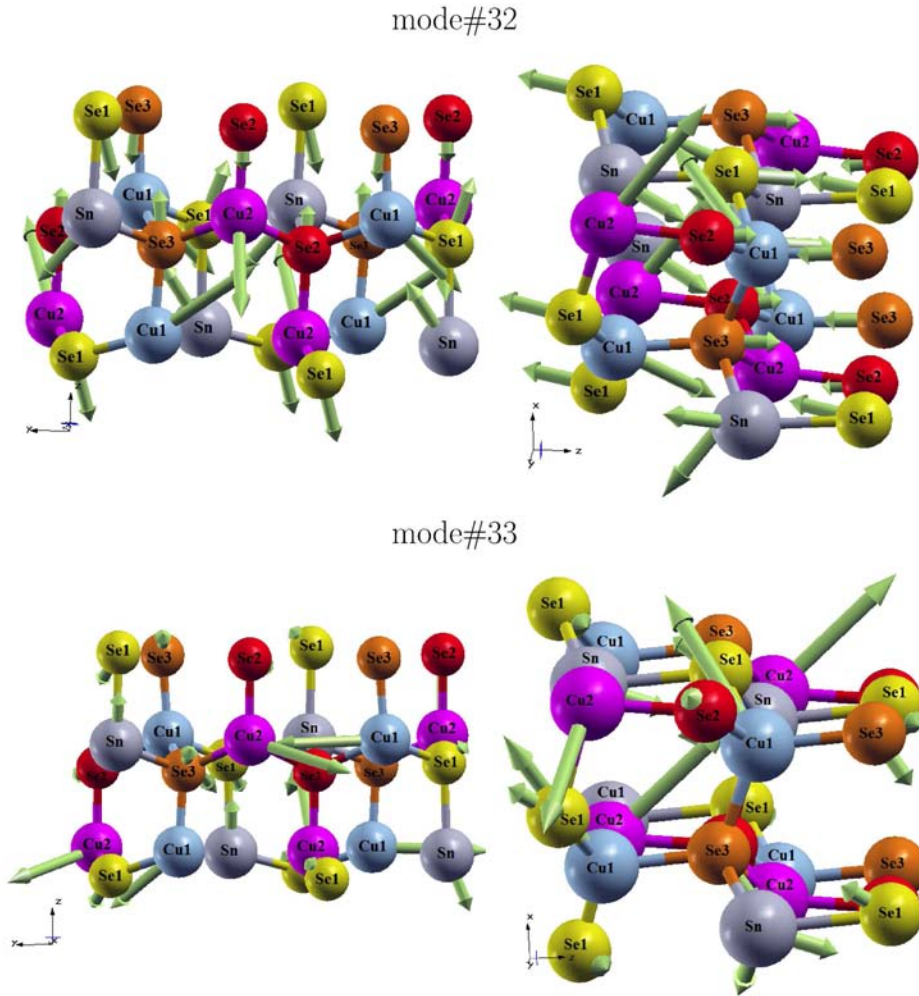


Figure 4.16: Schémas des modes de vibration #32 (à 150.7 cm^{-1} , en haut) et #33 (à 160.2 cm^{-1} , en bas) avec représentation des atomes dans les deux plans (011) et (101).

de symétrie claire.

Le changement de symétrie est aussi valable pour le **mode #37** (169.9 cm^{-1}) qui l'on peut caractériser comme une vibration dans le plan (001), tout comme le mode #20 (Fig. 4.14). Plus précisément, les atomes tendent à se déplacer vers le haut ou vers le bas légèrement en dehors de ces plans, le long des liaisons avec leurs voisins dans les couches hexagonales déformées.

Ce mode est indiqué sur la Figure 4.17 dans deux plans adjacents et en vue de côté le long de [010]. Comme déjà souligné pour les autres modes de groupe intermédiaire ($140 - 190 \text{ cm}^{-1}$), les vibrations des cations contre les anions voisins

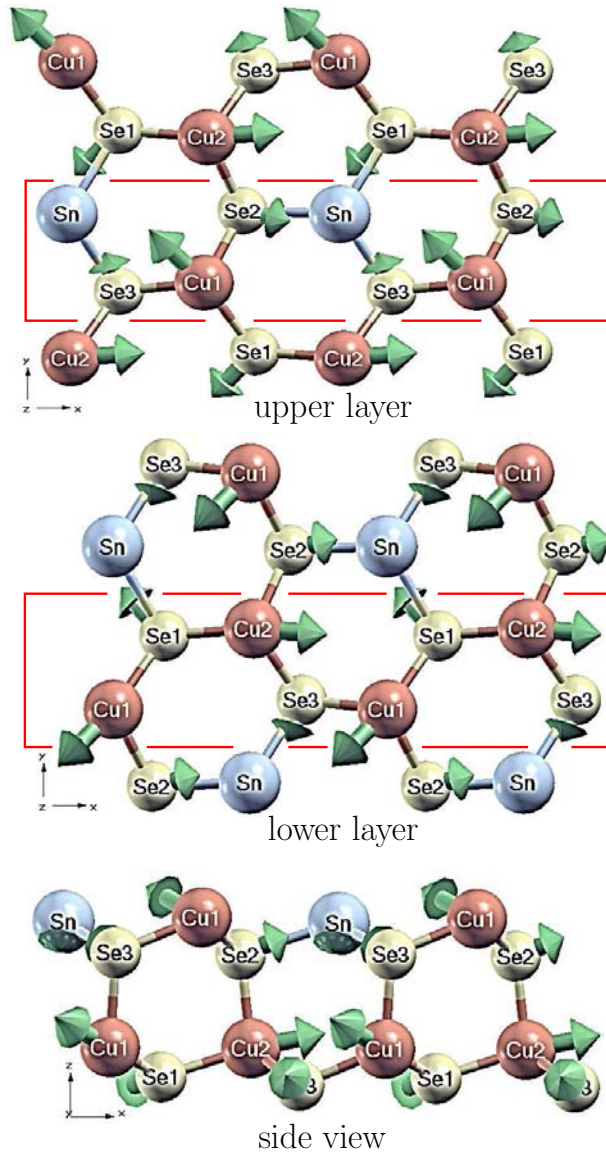


Figure 4.17: Mode de vibration #37 à 170 cm^{-1} dans deux couches hexagonales adjacents (001) et en vue de côté le long de [010]; l'orientation est similaire à celle de la Figure 4.14. La vue de côté ne montre que des atomes à l'intérieur de la boîte tracée en rouge sur les deux autres projections.

avec un certain angle produisent un motif clairement *bond-bending* plutôt que *bond-stretching*.

Pour la discussion du **mode #39** (181.1 cm^{-1}), revenons à la partie (a) de la Figure 4.15 représentant les bandes (*stripes*) le long de $[001]$, mais maintenant nous nous concentrons sur les bandes (*stripes*) -Sn-Se1-Sn-Se1-, dont les sections droites sont indiquées par des rectangles rouges. Ces bandes (*stripes*) sont isolées, c'est à dire, entièrement entourées par une matrice (Cu1,Cu2,Se2,Se3) insensible à la vibration portée par ce mode. La partie (c) de la Figure 4.15 montre des atomes de Sn et Se se déplaçant en opposition de phase l'un par rapport à l'autre, chacun d'eux vibrant en direction de son homologue le long de la bande (*stripe*). Dans le **mode #40** à 181.6 cm^{-1} presque dégénéré avec le mode #39, le motif de déplacement à l'intérieur de chaque bande (*stripe*) est quasiment le même, cependant, les bandes (*stripes*) adjacentes, séparées par les fragments -Cu-Se-Cu-Se-, se déplacent en opposition de phase (à noter qu'il y a deux atomes de Sn par maille).

En fait, les modes #39 et #40 sont susceptibles de correspondre à la raie Raman intense observée par Altosaar *et al.* [2008], Grossberg *et al.* [2009] et Marcano *et al.* [2011] à la fréquence 180 cm^{-1} avec CTSe. Rappelons que dans notre calcul, la ligne en question tombe nettement entre deux pics importants

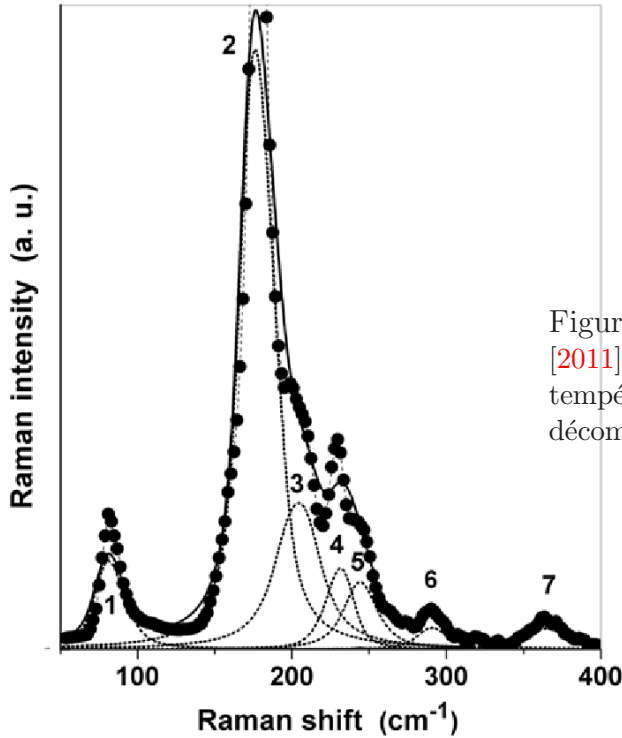


Figure 4.18: Fig. 1 de Marcano *et al.* [2011]: Spectre Raman de Cu_2SnSe_3 à température ambiante (points noirs) et sa décomposition en courbes lorentziennes.

attribués à la structure CZTSe de type KS (modes #10,11 à 174 cm^{-1} et #13 à 187 cm^{-1} dans le panneau supérieur de la Figure 4.10, d’après Mortazavi Amiri and Postnikov [2010]).

La Fig.1 de Marcano *et al.* [2011] est reproduite dans la Figure 4.18. Dans cette figure, on voit que le pic détecté pour la structure CTSe se situe entre deux lignes du spectre de la structure CZTSe, correspondant aux modes #10,11 à 174 cm^{-1} et #13 à 187 cm^{-1} (cf. notre calcul pour la structure CZTSe de type KS), attribués à des pics observés à 173 et 196 cm^{-1} (par exemple, par Altosaar *et al.* [2008]).

4.4.3 Modes hautes fréquences ($200 - 240\text{ cm}^{-1}$)

Passons maintenant au troisième groupe de modes de vibration, qui présentent un caractère *bond-stretching* plus prononcé. Les vibrations relatives au mode #49 (203.8 cm^{-1}) sont confinées aux plans (001), comme déjà mentionné pour les modes #20 and #37.

En ce qui concerne le mode #49 de fréquence 203.8 cm^{-1} , les motifs de vibrations restent à peu près confinés aux déplacements (x, y) . Ces motifs sont différents pour trois chaînes cations-anions inclinées par rapport à l’axe z qui traversent le cristal. Dans les chaînes Sn-Se1, les cations se déplacent en quasi opposition de phase avec anions, le long de y . Plus précisément, la direction du mouvement de Sn change de $\pm 84^\circ$ le long de z , en passant d’un plan cation-anion à l’autre. De la même manière, la direction du mouvement de Se1 varie de $\pm 65^\circ$ le long de z . Au final, il y a un *stretching* prononcé entre Sn et Se1 au sein des chaînes Sn-Se1. Dans les chaînes Cu2-Se2, les mouvements des cations et des anions sont à nouveau contre-phases, mais dans le sens perpendiculaire à celui de la chaîne précédente, c’est à dire, à peu près le long de x . Cela aboutit à un *bending* effectif entre Cu2 et Se2. Les déplacements au sein de la chaîne Cu1-Se3 sont de même nature mais le long de y , correspondant à un *bending* effectif entre Cu1 et Se3.

Le motif de vibration planaire au sein de deux plans adjacents est représenté en haut de la Figure 4.19; les fragments de plan montrés sont identiques à ceux représentés sur la Figure 4.14. La caractéristique principale du mode de vibration #49 est le *stretching* (l’étirement) de la liaison Sn-Se1. Dans le même temps, Se2 et Se3, dont les déplacements sont perpendiculaires, produisent un “déplacement net” à peu près parallèle à celui de Se1 et, par conséquent, contre le Sn.

A noter que le mode #49 de la phase secondaire CTSe n’existe pas dans la structure CZTSe de type KS. Pour trouver un tel mode dans la structure KS, il faut chercher une chaîne hexagonale. Dans le mode #15 de la structure CZTSe de type KS de fréquence 203 cm^{-1} , seul le Se vibre. En fait, il faut examiner les modes qui vibrent dans l’intervalle $203 - 212\text{ cm}^{-1}$ et vérifier si l’on peut trouver

des modes de vibrations planaires. Le plan en question dans la structure de KS ne peut être que (112). Cependant, aucun mode de vibration quasi planaire n'a pu être identifié dans ce plan.

Les vibrations du **mode #54** (211.7 cm^{-1}) se produisent essentiellement dans le plan (001). Les motifs de déplacement atomiques sont indiquées dans

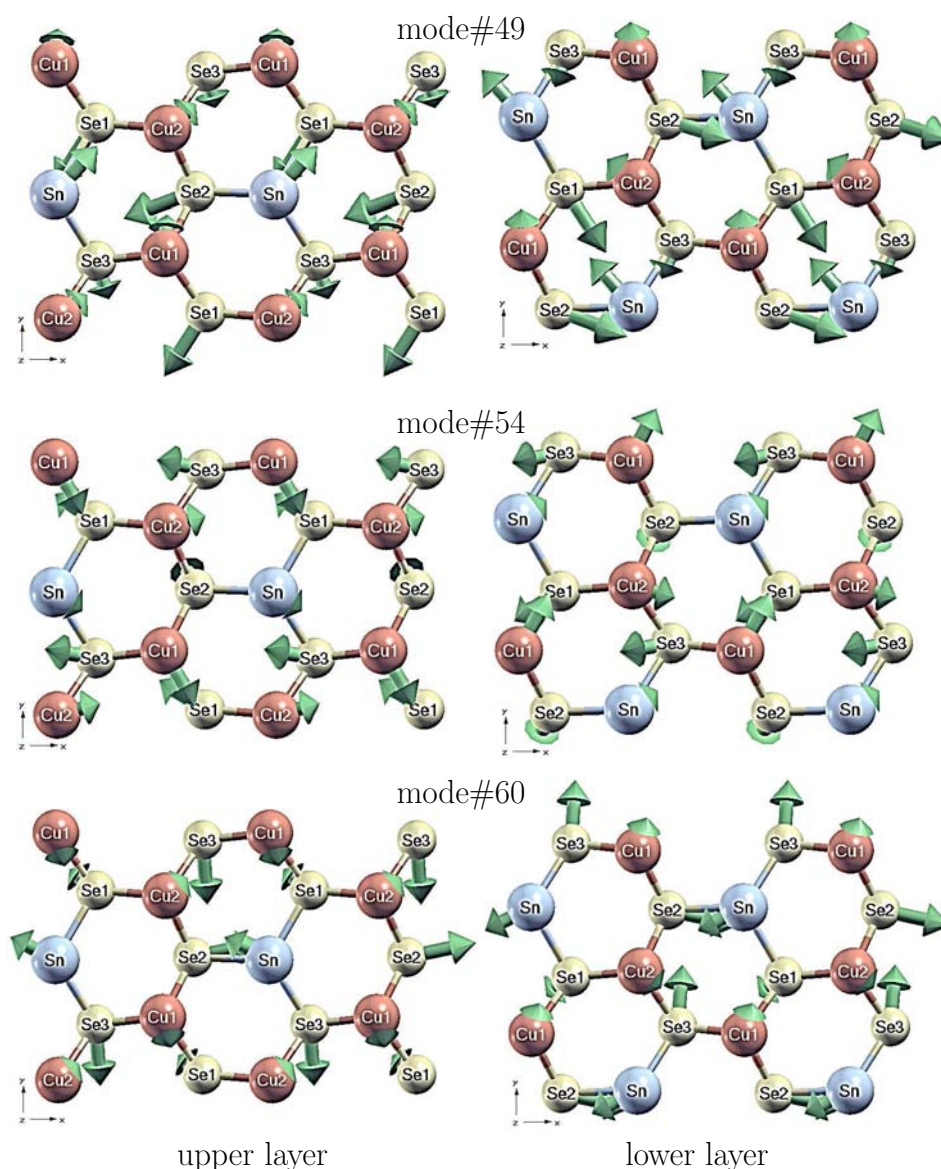


Figure 4.19: Schémas des modes de vibration #49 (204 cm^{-1}), #54 (212 cm^{-1}) et #60 (219 cm^{-1}) avec représentation des atomes dans les deux plans consécutifs (001) (les colonnes gauche/droite), similaires à ceux montrés dans la Figure 4.14.

la Figure 4.19 (axe central). Ce mode, globalement de type *stretching* en Cu1-Se1, est accompagné par une distorsion asymétrique des hexagones voisins. En passant d'un plan à l'autre, la direction de *stretching* varie de $\pm 120^\circ$ en alternance. A noter le mouvement des cations vis-à-vis des anions le long des bandes (*stripes*) "hétérogènes" -Cu2-Se3-Cu1-Se1-Cu2- qui courent le long de direction [100] (voir, par exemple, les chaînes zigzag qui passent par les bords inférieur et supérieur du fragment coupé dans la Figure 4.19). Les atomes Sn et Se2 positionnés sur l'axe central des bandes (*stripes*) ne sont pas très affectés par la vibration, mais le déplacement de Sn reste colinéaire à celui des autres cations, le long de [100].

En fait, dans le mode #54 (à $211,7 \text{ cm}^{-1}$), si on compare les coordonnées des vecteurs propres relatifs aux deux atomes Se1 et aux deux atomes Sn de la chaîne Sn-Se1, force est de constater que les valeurs relatives à la coordonnée z sont proches de zéro. Dans le plan (x, y) , le sens de la vibration de Se1 varie de 65° tandis que le sens de la vibration de Sn dans la chaîne Sn-Se1 change de 67° en passant d'un plan au suivant. A noter également que dans ce mode, le Se1 vibre contre le Sn, la déformation des liaisons étant plutôt de type *bending*.

Les deux modes (#49 et #54) semblent correspondre à deux manifestations du mode Γ -TO générique triplement dégénéré de la structure zincblende impliquant "tous les cations contre tous les anions", avec une levée de dégénérescence du fait de la réduction de symétrie. La troisième composante du mode Γ -TO zincblende est orthogonale aux deux autres. Il s'agit du **mode #53**, non montré dans la Figure 4.19.

Les modes #60 ($219,4 \text{ cm}^{-1}$) et #49 se complètent l'un l'autre, pour aboutir à des déplacements en phase de Sn et Se1, Se1 vibrant en opposition de phase avec Se2 et Se3. La moyenne des vibrations pour les atomes Se2 et Se3 réalise une vibration résultante contre Sn. Comme pour le mode #49, Se2 et Se3 vibrent à angle droit. Une certaine similitude est observable avec le mode #20, en inversant le mouvement de tous les cations (ou de tous les anions). Si dans le mode #49 Sn vibre contre Se1, dans le mode #60, Sn vibre en phase avec Se1.

Nous terminons notre discussion par le **mode #66** ($230,2 \text{ cm}^{-1}$) qui est entièrement confiné dans les chaînes en zigzag (planaires) -Cu1-Se3-Cu1-Se3-. La partie (a) de la Figure 4.20 montre comment ces chaînes parcourent le réseau cristallin dans la direction [101]. Elles sont séparées les unes des autres par les chaînes -Sn-Se1-Cu2-Se2- qui ne vibrent pas à la même fréquence. La partie (b) de la Figure 4.20 montre certains atomes de la chaîne entourés de certains de leurs voisins, en "vue de côté" et en "vue de dessus" (par rapport à l'orientation des chaînes dans la Figure 4.20(a)). Le mode #67 ($230,5 \text{ cm}^{-1}$) est un mode quasi dégénéré avec le mode #66 et il diffère de ce dernier par des mouvements internes aux deux chaînes traversant la maille primitive, se produisant en contre phase. Il faut souligner que ces chaînes planaires -Cu-Se-Cu-Se- n'existent pas dans la

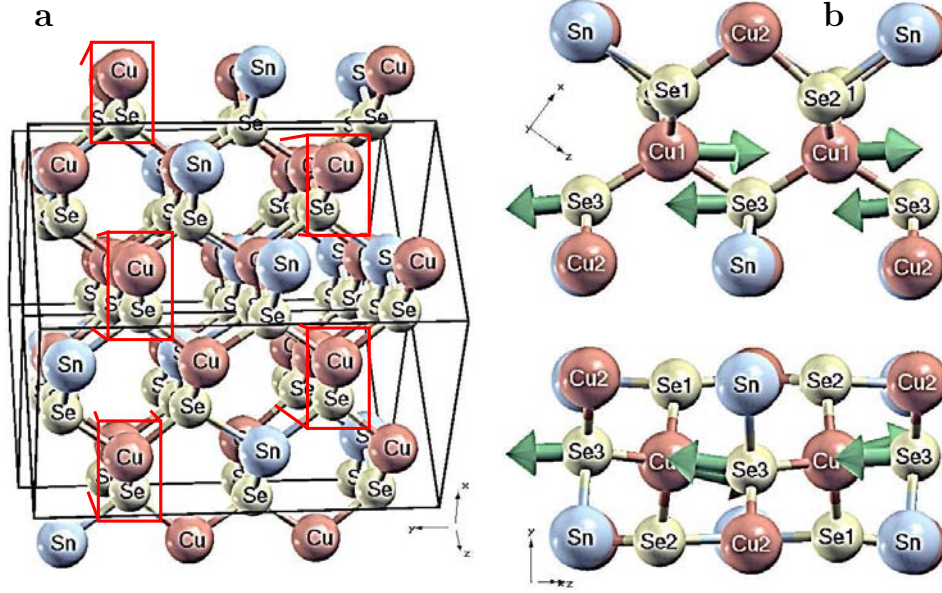


Figure 4.20: a) Structure cristalline du CTSe, montrant les chaînes isolées -Cu1-Se3-Cu1-Se3- le long de [101] (perpendiculaires au plan de la figure) à l'aide de rectangles rouges. b) Mode de vibration #66 à 230 cm⁻¹ dans deux projections.

structure CZTSe de type KS, où toutes les chaînes sont de composition cationique mixte. Parmi les modes de la structure CZTSe-KS, les plus proches d'une vibration "le long de la chaîne" sont les modes (dégénérés) 23 et 24 à 239 cm⁻¹ (voir le tableau 3.6 et la Figure 3.9 du chapitre précédent). Cependant, dans ces deux derniers modes, les atomes Cu restent immobiles, tandis que les fragments "isolés" -Se-Zn-Se- vibrent à fréquence plus élevée. Dans la structure CZTSe de type ST, les chaînes -Cu-Se-Cu-Se sont identifiables le long des diagonales des bases de la maille quadratique. Deux autres liaisons par Se sont saturées dans la CZTSe-ST, impliquant Zn et Sn en alternance, comme montré dans la Figure 4.20 pour Cu2 et Sn.

En revanche, aucun mode de vibration de la stannite [Mortazavi Amiri and Postnikov, 2010] n'est assimilable à une vibration le long de la chaîne: soit le mouvement des atomes n'est pas tout à fait transversal, soit il implique des atomes hors chaîne (v. le tableau 3.7 et Fig. 3.9 du chapitre précédent). Par conséquent, le mode #66 semble constituer un identifiant fort de la phase CTSe, sans qu'il y ait d'équivalent ni pour CZTSe-KS ni pour CZTSe-ST. A ce stade nous sommes tentés d'identifier ce mode avec la raie Raman à 236 cm⁻¹ rapportés par Altosaar *et al.* [2008]. Il faudrait vérifier cette attribution de mode sur la base d'une étude de l'intensité Raman, qui demeure inaccessible à l'heure actuelle par le calcul.

La visualisation des chaînes dans la Figure 4.20 permet d'expliquer le mode de plus basse fréquence qui apporte une projection non négligeable au centre zone dans la Figure 4.10, ainsi que le **mode #12** mentionné ci-dessus qui possède un caractère essentiellement acoustique de bord de zone. Les chaînes -Cu1-Se3- décrites dans la Figure 4.20 constituent, pour ce qui concerne le mode #12, des entités rigides qui se déplacent en bloc (le long de la direction de la chaîne) contre le reste du cristal, correspondant aux chaînes interconnectées -Sn-Se1-Cu2-Se2-. La nature "optique" de ces vibrations est apparent à travers la vibration en *bending* des liaisons collatérales aux chaînes -Cu1-Se3-. Autrement dit, dans le mode #12, Cu1 vibre en phase avec Se3, les deux espèces en question vibrant contre le reste des atomes du cristal. Par ailleurs, dans les modes #64, 65 et #66, la vibration de Cu est dominante, comme montré dans la Figure 4.10. Le mode #65 correspond à une vibration dans le plan (x, y) , attesté par les déplacements de Cu2 avec Se2 et de Cu1 avec Se3. Se1, quant à lui, reste immobile dans ce mode.

Le comportement du mode #67 à 231 cm^{-1} est identique à celui du mode #66, à ceci près que les deux chaînes vibrent en contresens. Les deux modes sont donc quasi dégénérés.

En résumé, en comparant les spectres de CZTSe et CTSe, ce n'est pas tant la présence ou l'absence de Zn qui fait la différence, mais plutôt la présence ou l'absence de certains motifs structuraux (chaînes, *stripes*).

4.5 Conclusion

Pour conclure, nous avons présenté les résultats comparatifs de calculs de phonons gelés pour deux composés ordonnés liés chimiquement et structurellement, à savoir la phase secondaire de type CTSe et la structure CZTSe de type KS. Il existe des similarités relatives au positionnement des trois groupes principaux de lignes spectrales que nous avons identifié, qui correspondent, dans l'ordre croissant des fréquences, à : *i*) des modes principalement acoustiques de bord de zone, *ii*) des modes principalement optiques aux liaisons de type *bending*, et *iii*) des modes véritablement optiques aux liaisons de type *stretching*. Notons qu'une telle attribution est un peu ambiguë, car tous les modes présentent plus ou moins un comportement mixte. Par ailleurs, le mode "principal" TO (vibration de tous les cations contre tous les anions) se trouve à peu près à la même fréquence dans les deux composés. Cependant, il existe des différences remarquables entre les fréquences et le caractère de certains modes relatifs à CZTSe et à CTSe. De façon inattendue, l'absence de Zn dans l'un des composés ne semble pas produire de différences réellement importantes sur les spectres, même si elle peut affecter certaines raies spectrales. L'effet dominant semble plutôt provenir de la topologie

différente des deux sous-réseaux cationiques dans les deux composés. En particulier, la composition et la connectivité de chaînes ou de bandes (“*stripes*”) atomiques semble être l’élément clé. Plus précisément, nous suggérons que les modes #30 (147 cm^{-1}) et #39 (181 cm^{-1}), relatifs à certaines *stripes* atomiques qui n’existent pas dans la structure KS, ainsi que le mode #66 (230 cm^{-1}) caractéristique du CTSe, confiné aux chaînes Cu-Se, peuvent servir comme “empreintes digitales” de la dynamique de réseau de CTSe. De fait, il semble bien que le mode en question soit effectivement observable dans les spectres Raman de CTSe.

Chapitre 5

Effet des vibrations sur la stabilité des défauts dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

5.1 Introduction

Les cellules solaires fabriquées à base de CuInSe_2 (CIS) ou $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTSe) sont susceptibles de former facilement des défauts ponctuels: substitutions et lacunes atomiques. Il en est de même pour la structure CZTS de type kesterite. La présence des défauts ne semble pas dégrader beaucoup le rendement de transformation de l'énergie solaire: le rendement maximum est 8.4% [Shin *et al.*, 2013] pour CZTS et 11.1% pour $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) [Todorov *et al.*, 2013]. La structure CZTS est couramment fabriquée sous forme de couches polycristallines [HLAING Oo *et al.*, 2011; Ramasamy *et al.*, 2012] qui incluent des défauts intrinsèques en concentration non négligeable [Chen *et al.*, 2010a; Maeda *et al.*, 2011a; Nagoya *et al.*, 2010].

La variation de la concentration de défauts en fonction de la température est un paramètre primordial; les premières estimations ont été réalisées par des calculs premiers principes [Alkauskas *et al.*, 2011; Kuwabara, 2007; Wei and Zhang, 2005].

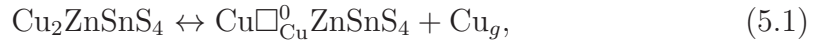
La plupart de ces calculs sont de type “statique”, si bien que les énergies acorrespondant aux configurations avec et sans défauts sont comparées à température nulle. Une modification est possible dans le cadre de l'approche dite quasi-chimique.

Récemment, nous avons réalisé ce type de calculs en collaboration avec les partenaires de l'Université de l'Utah [Kosyak *et al.*, 2013]. Le calcul du spectre de vibration pour chacun des systèmes dopés considérés a permis d'évaluer la modification de l'énergie libre, en fonction de la température, et d'estimer les

concentrations d'équilibre pour chaque type de défaut. Après une brève introduction du formalisme quasichimique, ce chapitre explique le calcul des corrections vibrationnelles à l'énergie et expose les résultats.

5.2 Le modèle quasichimique

La justification de modèle et de ses fondements tombe en dehors du cadre de ce travail. Retenons simplement que le modèle a été essentiellement élaboré par Volodymyr Kosyak. Il s'agit de simulation de l'équilibre chimique entre le composé pur ou contenant des défauts, et les atomes constitutants, par exemple, pour une lacune sur le site Cu:



où $\text{Cu}\square_{\text{Cu}}^0\text{ZnSnS}_4$ décrit un cristal contenant une lacune sur le site de Cu, c'est-à-dire un défaut non chargé, et Cu_g — l'atome de cuivre dans l'état de référence, correspondant soit à la phase métallique soit à la phase gazeuse, selon la température de la simulation. Les conditions d'équilibre peuvent être formulées pour plusieurs espèces de défauts, chacun étant considéré en échange avec son réservoir (l'état de référence); l'équilibre peut être repoussé en modifiant les potentiels chimiques μ des composants. Ceci permet de simuler une situation de synthèse expérimentale, au cours de laquelle l'ajout de chaque composant peut être contrôlé en changeant la température ou la pression de chambre abritant la source. On formule ainsi certaines relations entre potentiels chimiques, qui vont conditionner les concentrations des défauts à l'équilibre, par exemple pour les lacunes sur le site de Cu:

$$[\square_{\text{Cu}}^0] = [\text{Cu}_{\text{Cu}}] \exp\left(-\frac{\Delta F_{\square_{\text{Cu}}^0}^{\text{vib}}}{k_{\text{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\square_{\text{Cu}}^0} + \mu_{\text{Cu}}}{k_{\text{B}}T}\right) g_{\square_{\text{Cu}}^0}. \quad (5.2)$$

Dans cette formule, ΔE correspond à l'énergie de formation du défaut en question, ΔF^{vib} — une modification de l'énergie libre vibrationnelle suite à la création dudit défaut, μ — le potentiel chimique, $g_{\square_{\text{Cu}}^0}$ — la dégénérescence de la lacune neutre de cuivre. L'obtention de l'équation (5.2) est expliquée dans l'Annexe A de [Kosyak *et al.*, 2013], qui prend en compte notamment le facteur de dégénérescence pour les défauts chargés, plus quelques autres détails. A noter que les énergies de formation des défauts n'ont été pas évaluées dans le présent travail, car elles avaient déjà été calculées par Chen *et al.* [2010a]. Ceci avait permis notamment d'identifier les défauts les plus susceptibles de se créer dans CZTS. Par contre, le calcul de ΔF^{vib} relève de mon travail de thèse.

5.3 Contributions vibrationnelles à l'entropie et l'énergie libre

Les vibrations de réseau sont à l'origine du désordre qui résulte d'une élévation de température au-delà du zéro absolu, correspondant à l'état fondamental du cristal parfait. En la mécanique quantique, ce désordre est matérialisé par le biais de l'excitation d'un certain nombre de phonons $\omega(\mathbf{q})$, ce qui occasionne un accroissement de l'énergie interne. Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'interaction entre phonons est exclue, et le nombre moyen de phonons $\omega(\mathbf{q})$ excités à température T est donné par la statistique de Bose – Einstein en fonction de la fréquence seulement, indépendamment de $\mathbf{q}$:

$$\bar{n}_\omega = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (5.3)$$

L'énergie interne résulte de la sommation des contributions $\hbar\omega(\bar{n}_\omega + \frac{1}{2})$ des phonons, et prend en compte la densité des modes $g(\omega)$:

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} + 1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} g(\omega) d\omega. \quad (5.4)$$

La normalisation de la densité des modes est obtenue en écrivant que son intégration dans toute l'intervalle du spectre doit reproduire correctement le nombre total des modes: $\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 3N$. La capacité thermique à volume constant qui en résulte est

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T}; \text{ prénant } x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{ et } f(x) = \frac{e^x + 1}{e^x - 1}; \quad \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{2e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{x}{T}; \\ C_V &= \int_0^{\omega_{\max}} \underbrace{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}_{=x} \frac{k_B T}{2} \frac{2e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{x}{T} g(\omega) d\omega = k_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{x}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} \right)^2 g(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Passons au calcul de l'énergie libre (de Helmholtz), $F = -k_B T \ln Z$, et de l'entropie $S = -\partial F / \partial T$. L'entropie résulte du fait que chaque oscillateur, indépendamment des autres, peut être excité en dehors de son état fondamental de plusieurs façons différentes, correspondant à différents nombres de phonons générés. Les F et S finales résultent de la sommation des contributions dues aux oscillateurs individuels.

Notre point de départ est le calcul de la fonction de partition, Z :

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}; \quad E_i = \sum_k \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right). \quad (5.6)$$

(états) (oscillateurs)

Les oscillateurs k sont les modes normaux de vibration du cristal, distingués par leurs fréquences $\omega(\mathbf{q})$. La sommation sur les oscillateurs se trouve donc finalement remplacée par une intégration sur ω qui prend implicitement en compte la densité des modes $g(\omega)$.

Un état quelconque d'un système à plusieurs oscillateurs est défini par le biais d'un vecteur $\{n_1, \dots, n_k, \dots\}$ qui précise le nombre d'excitation pour chaque oscillateur. Puisque les phonons caractérisés par $\omega(\mathbf{q})$ sont tous indiscernables, l'état d'un oscillateur donné est uniquement défini par son nombre d'excitation, n_k . Pour chaque oscillateur, n_k varie entre zéro et l'infini. La fonction de partition est alors

$$Z = \sum_{\{\dots n_k \dots\}} e^{-\frac{1}{k_B T} \sum_k \hbar \omega_k (n_k + \frac{1}{2})} = \sum_{\{\dots n_k \dots\}} \prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} (n_k + \frac{1}{2})}. \quad (5.7)$$

A noter que lors de la sommation sur tous les états, chaque n_k varie indépendamment des autres, si bien que $\sum_{\{\dots n_k \dots\}} (\dots) = \prod_k \sum_{n_k} (\dots)$. Il s'ensuit que Z est factorisable selon

$$Z = \prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}} \right)^n = \prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}} \right)^{-1}, \quad (5.8)$$

et par conséquent,

$$\begin{aligned} F = -k_B T \ln Z &= -k_B T \sum_k \left[-\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} + \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}} \right)^{-1} \right] \\ &= \sum_k \left[\frac{\hbar \omega_k}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

En remplaçant la sommation discrète sur les oscillateurs individuels par une intégrale (sommation continue) sur les fréquences et en utilisant, comme dans l'équation (5.5), l'abréviation $x = \hbar \omega / (k_B T)$, l'énergie libre peut être exprimée

de plusieurs façons:

$$\begin{aligned} F &= k_{\text{B}}T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{x}{2} + \ln(1 - e^{-x}) \right] g(\omega) d\omega = k_{\text{B}}T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left\{ \frac{x}{2} + \ln[e^{-x}(e^x - 1)] \right\} g(\omega) d\omega \\ &= k_{\text{B}}T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\ln(e^x - 1) - \frac{x}{2} \right] g(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} &= k_{\text{B}}T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left\{ \ln[e^{\frac{x}{2}}(e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}})] - \frac{x}{2} \right\} g(\omega) d\omega = k_{\text{B}}T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{x}{2} + \ln(e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}) - \frac{x}{2} \right] g(\omega) d\omega \\ &= k_{\text{B}}T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \ln\left(2 \sinh \frac{x}{2}\right) g(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (5.11)$$

L'entropie vibrationnelle est alors

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_{\text{B}} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{x e^x}{e^x - 1} - \ln(e^x - 1) \right] g(\omega) d\omega \quad (5.12)$$

$$= k_{\text{B}} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] g(\omega) d\omega. \quad (5.13)$$

Pour l'entropie, une formule alternative peut être obtenue, en fonction du nombre moyen de phonons excités par mode, donné par l'équation (5.3), et il vient

$$e^x - 1 = \frac{1}{\bar{n}_{\omega}}; \quad e^x = \frac{\bar{n}_{\omega} + 1}{\bar{n}_{\omega}}. \quad (5.14)$$

La fonction à intégrer dans l'équation (5.13) prend alors la forme suivante:

$$\begin{aligned} \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) &= \bar{n}_{\omega} x - \ln[e^{-x} \underbrace{(e^x - 1)}_{\frac{1}{\bar{n}_{\omega}}}] = \bar{n}_{\omega} \underbrace{\ln e^x}_x + \ln(\bar{n}_{\omega} e^x) \\ &= \bar{n}_{\omega} \ln \frac{\bar{n}_{\omega} + 1}{\bar{n}_{\omega}} + \ln\left(\bar{n}_{\omega} \frac{\bar{n}_{\omega} + 1}{\bar{n}_{\omega}}\right) = \bar{n}_{\omega} \ln(\bar{n}_{\omega} + 1) - \bar{n}_{\omega} \ln \bar{n}_{\omega} + \ln(\bar{n}_{\omega} + 1) \\ &= (\bar{n}_{\omega} + 1) \ln(\bar{n}_{\omega} + 1) - \bar{n}_{\omega} \ln \bar{n}_{\omega}, \end{aligned} \quad (5.15)$$

et finalement

$$S = k_{\text{B}} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[(\bar{n}_{\omega} + 1) \ln(\bar{n}_{\omega} + 1) - \bar{n}_{\omega} \ln \bar{n}_{\omega} \right] g(\omega) d\omega, \quad (5.16)$$

La température T intervient dans cette expression de façon indirecte (en tant que paramètre).

Examinons maintenant les aspects techniques du calcul des intégrales susmentionnées, en considérant par exemple l'équation (5.11) pour F . La fonction à intégrer, $\ln(2 \sinh \frac{x}{2})$, montre un comportement asymptotique $\sim \ln x$ pour $x \rightarrow 0^+$, et $\sim \frac{x}{2}$ pour $x \rightarrow \infty$ (v. Figure 5.1). Rappelons que les calculs “habituels” de phonons par SIESTA ne donnent pas nécessairement accès à la densité de modes (continue); le résultat le plus courant est le spectre de modes correspondant au centre de la ZB de la maille primitive, ou de la super-maille. La simulation de défauts requiert l'usage de grandes super-mailles qui produisent un nombre considérable de modes. On peut alors remplacer la densité de modes $g(\omega)$ par l'ensemble de pics:

$$g(\omega) \approx \sum_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha}), \quad (5.17)$$

et, par conséquent, l'énergie libre devient:

$$F = k_B T \sum_{\alpha} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2 k_B T} \right), \quad (5.18)$$

La Figure 5.1 montre la fonction à intégrer dans l'équation (5.10) ou (5.11); quelques valeurs de l'argument x pour l'intervalle “typique” des fréquences et températures sont précisées dans le Tableau. On voit que, à température ambiante

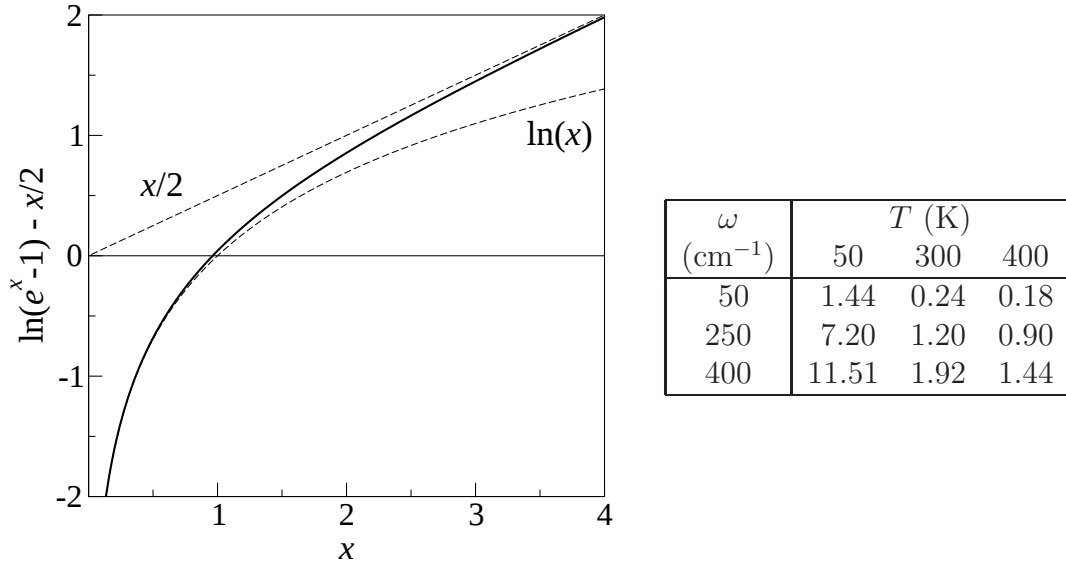


Figure 5.1: Figure gauche: Fonction à intégrer dans l'équation (5.10, 5.11). Tableau de droite: Valeurs de l'argument $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ pour l'intervalle typique de ω et T .

ou pas trop basse, et pour les fréquences “typiques”, les valeurs de la fonction à intégrer peuvent être positives ou négatives, si bien que le résultat de l’intégration peut dépendre des détails du spectre de vibrations.

5.4 Spectres de vibration dans le CZTS avec défauts ponctuels

La modélisation des systèmes avec défauts a été effectuée en utilisant des super-maillages cubiques contenant $2 \times 2 \times 2$ fois la maille cubique de sphalérite prototype, correspondant à 64 atomes. Par conséquent, la maille primitive de kesterite a été incluse 8 fois dans la super-maille. Un site par super-maille a été occupé par un défaut de substitution, ou laissé vide, afin de modéliser une lacune sur le site de cuivre. Les défauts ont été choisis parmi les plus probables, d’après le calcul effectué par [Chen *et al.* \[2010a\]](#). Nous nous sommes limités par simulation à des défauts non chargés. Le schéma de calcul est le même que pour les systèmes purs, correspondant à une optimisation de structure suivie par le calcul des phonons gelés. Le calcul des phonons est assez gourmand en ressources informatiques, car chaque atome de la super-maille doit être déplacé 6 fois, indépendamment des autres, lors du calcul des constantes de force via l’équation (2.29).

Les spectres de vibration pour des systèmes correspondant à différents types de défauts ponctuels sont présentés dans la Figure 5.2. Les modifications de spectre d’un système à l’autre, relativement mineures, sont également visible dans la Figure 5.3 en comparaison avec la densité de modes du cristal CZTS parfait.

En plus des fluctuations de poids spectral au sein des deux domaines, $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$ (modes plutôt acoustiques) et $300 - 370 \text{ cm}^{-1}$ (modes plutôt optiques), on note l’apparition de modes de vibration au milieu de la bande spectrale intermédiaire, induite par les substitutions sur les réseaux Cu, ou par les lacunes sur le site de Zn. Par ailleurs, un pic supplémentaire apparaît à 41 cm^{-1} dans le spectre du système contenant les lacunes sur le site S. L’inspection des modes correspondants indique qu’il s’agit de deux modes presque dégénérés, localisés sur les sites premiers et deuxièmes voisins de la lacune sur le site S. Cette lacune coupe les deux chaînes -S-Cu-(lacune)-Sn-S-, relative chacune un type donné de Cu premier voisin de S. Les modes en question concernent exclusivement ces deux chaînes: les atomes Cu et Sn “respirent” autour de la lacune, chaque atome étant accompagné de son vis-à-vis à l’autre côté de la lacune. Par conséquent ce mode est plutôt du type acoustique. L’énergie libre et l’entropie vibrationnelles dues à divers défauts sont présentées, en fonction de température, dans la Figure 5.4. Les corrections vibrationnelles à l’énergie de formation sont incluses dans le Tableau 5.1.

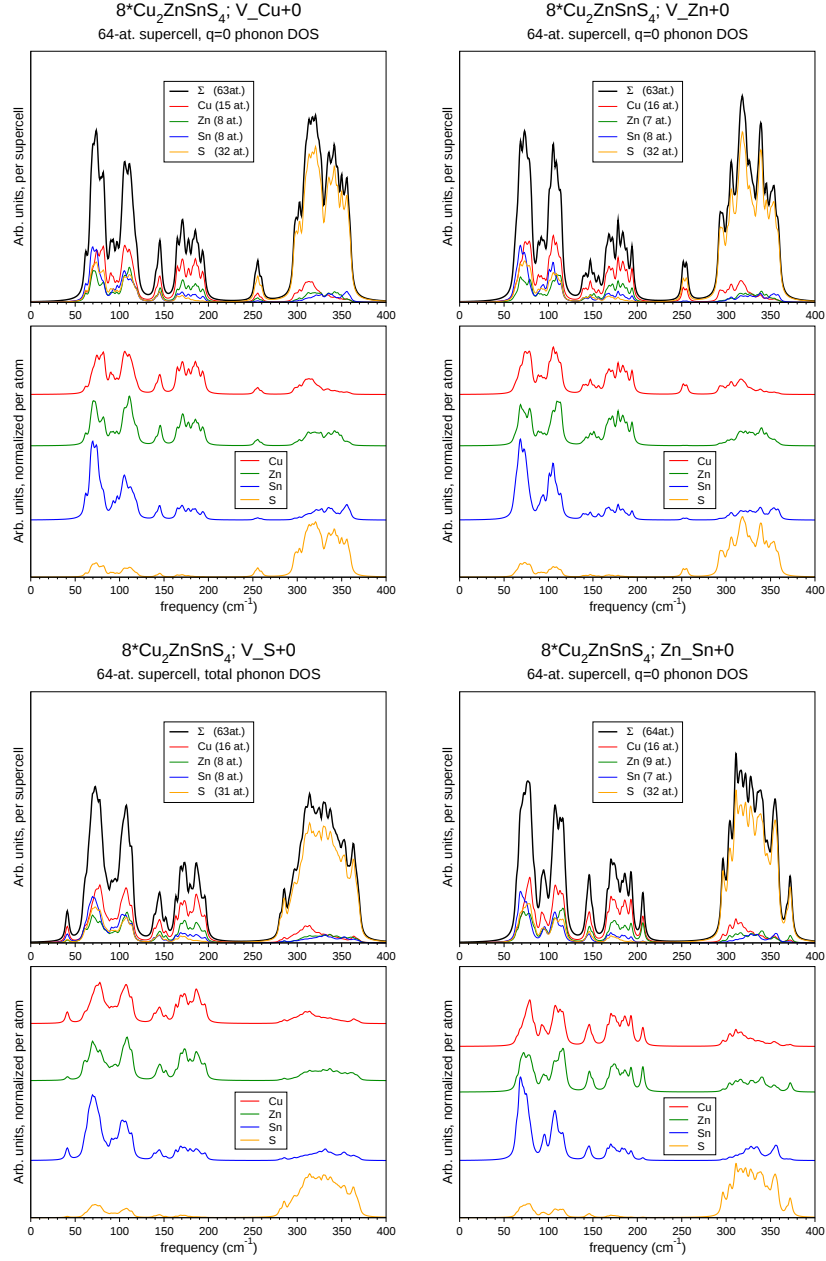


Figure 5.2: Densités des modes de vibration dans quatre super-maillages contenant des défauts représentatifs, normalisées par maille (panneaux du haut) et résolues par espèce atomique (panneaux du bas).

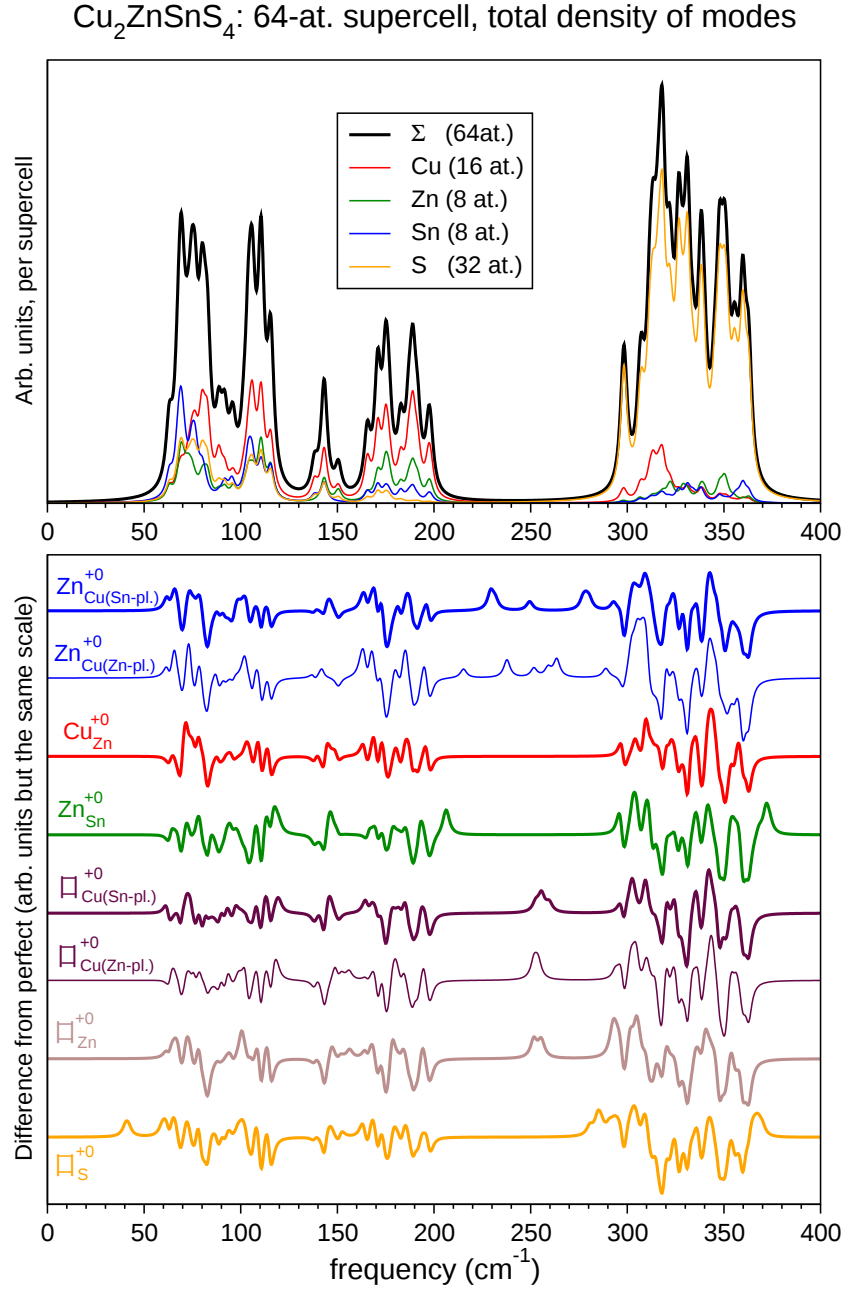


Figure 5.3: Densité totale des modes de vibration dans CZTSe de type kesterite (panneau du haut) et variations de la densité des modes totale dues aux défauts ponctuels (panneau du bas). En cas de substitutions sur le site de cuivre (soit par Zn soit par une lacune $\square$), une distinction est faite entre le site Cu dans le plan contenant l'étain (Sn-pl.) et le site Cu dans le plan contenant le zinc (Zn-pl.).

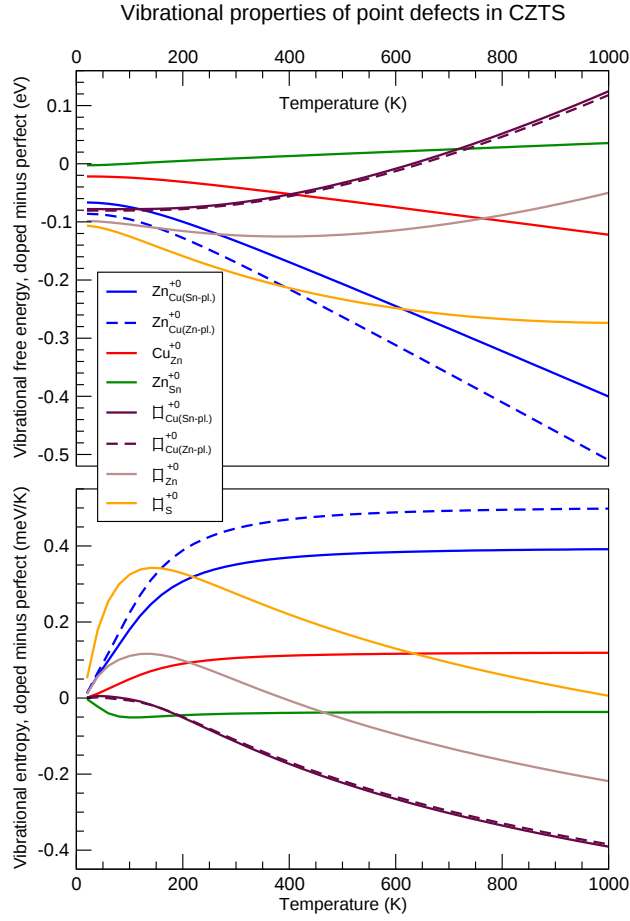


Figure 5.4: Variations de l'énergie libre vibrationnelle (panneau du haut) et de l'entropie vibrationnelle (panneau du bas) pour CZTS dopé, rapportées au système sans défauts, en fonction de température.

Tableau 5.1: Paramètres de formation des défauts. $\square_{\text{Cu}}$ correspond à une lacune sur le site Cu, Zn_{Sn} – Zn sur le site Sn etc.

Défaut	Énergie de formation d'un défaut neutre ΔE (eV)*	Changement de l'énergie libre vibrationnelle ΔF_{vib} (eV) à $T=550$ °C
$\square_{\text{Cu}}$	0,76	0,058
$\square_{\text{Zn}}$	2,14	-0,084
Cu_{Zn}	1,04	-0,101
Zn_{Sn}	-0,04	0,029
$\square_{\text{S}}$	1,71	-0,27
Zn_{Cu}	1,4	-0,42

* Calculs de [Chen *et al.* \[2010a\]](#).

5.5 Concentration des défauts à l'équilibre

Le facteur exponentiel qui entre dans la formule pour le calcul de la concentration des défauts à l'équilibre, donné par l'équation (5.2), est montré dans la Figure 5.5. On note que les défauts qui déplacent le poids spectral vers les basses fréquences (par exemple, une lacune sur le site de S créant un nouveau mode à $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) sont susceptibles de correspondre à une valeur appréciable de ce facteur-là aux basses températures. Pour référence, la température ambiante correspond à $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$. Pour les défauts qui modifient la densité des modes au-dessous de cette fréquence, la prise en compte du facteur vibrationnel peut donc être importante. On voit que les modifications de la concentration des défauts à l'équilibre dues aux vibrations peuvent aller jusqu'à 3-4 ordres de grandeur.

Les résultats "immédiats" pour les concentrations à l'équilibre dépendent de quatre potentiels chimiques, relatifs aux quatre éléments de CZTS. Leur valeurs respectives dépendent des conditions de synthèse. Cependant il est difficile d'établir une relation quantitative. On peut plutôt distinguer des régimes d'abondance ou de carence de l'un ou l'autre composant. Un exemple des résultats est donné dans la Figure 5.6. D'autres "scénarios" simulant la fabrication des composés

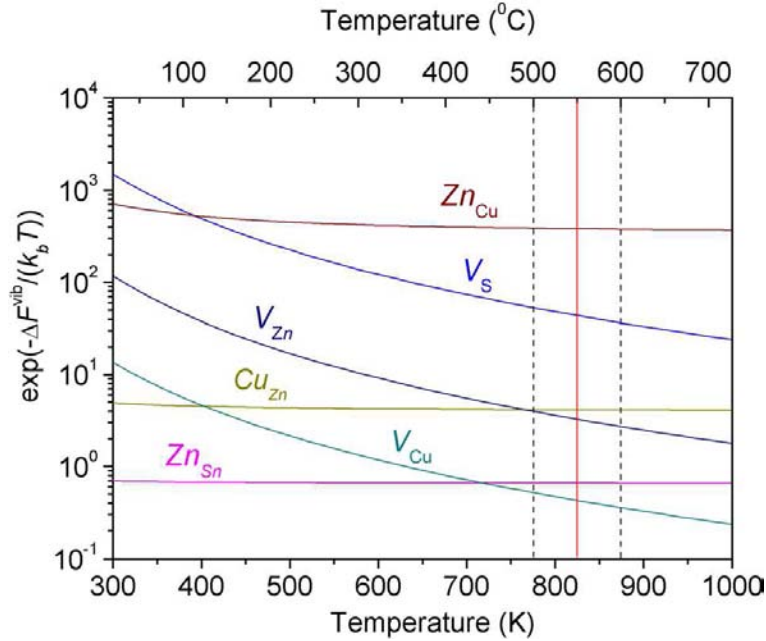


Figure 5.5: Terme exponentiel dans les expressions pour la concentration de défauts à l'équilibre. Les lignes interrompues marquent l'intervalle habituel de recuit des couches CZTS lors de leur fabrication. La ligne rouge dénote la température 550 °C prise pour le calcul de la concentration des défauts à l'équilibre.

défectueux sont également présentés dans notre travail [Kosyakov *et al.*, 2013].

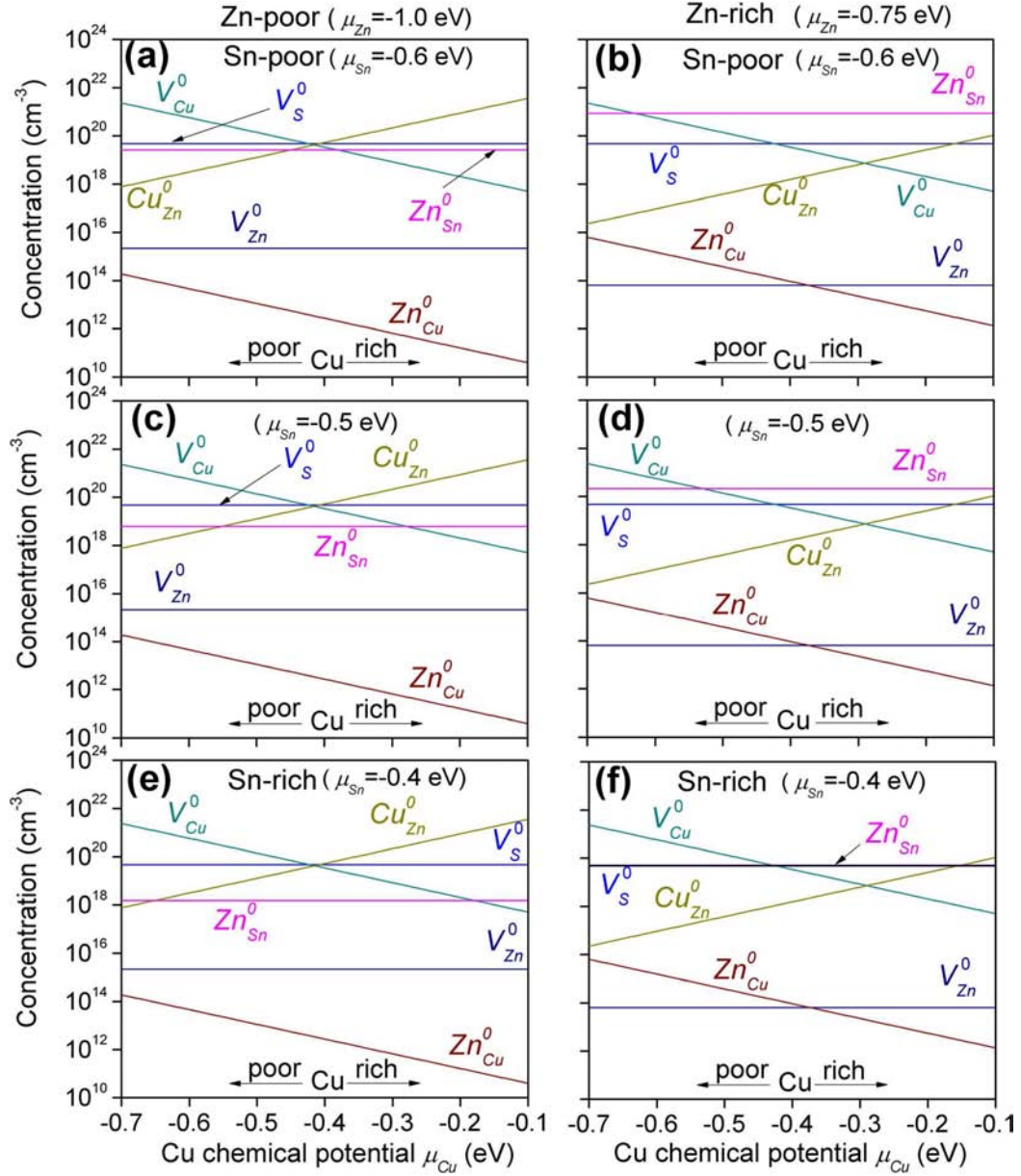


Figure 5.6: Concentrations des défauts ponctuels neutres dans CZTS calculées pour un potentiel chimique de soufre fixé à $\mu_S = -0,996$ eV et différentes valeurs des potentiels chimiques de Zn et Sn. La température de recuit est $T=550$ °C.

5.6 Conclusion

Ce chapitre, clôturant la thèse, démontre que les calculs de phonons n'ont pas un rôle purement auxiliaire, réduit à l'identification des phases en présence dans les échantillons, par le biais d'une comparaison entre spectres de vibration calculés et spectres de vibration détectés. La prise en compte des vibrations liées à la présence des défauts, même en concentration trop faible pour pouvoir détecter leurs modes "caractéristiques", semble avoir des conséquences importantes sur certaines grandeurs thermodynamiques. La prise en compte dans le calcul des énergies relatives de formation des défauts de leur capacité à produire de nouveaux modes de vibration aux basses fréquences, ou plus généralement à déformer le spectre de vibration, peut induire de fortes différences par rapport à l'approximation 'statique', simplement basée sur l'énergie électronique totale du système. L'importance de telles variations est encore amplifiée par le fait que les facteurs énergétiques entrent en tant qu'arguments de l'exposant dans les formules décrivant la concentration des divers défauts ponctuels. La capacité de l'approche théorique à réaliser des prédictions quantitatives potentiellement importantes en vue de la production effective de cellules solaires illustre l'importance croissante des simulations premiers principes dans un domaine autrefois dominé par une approche empirique de type "essais-erreurs".

Conclusion générale

Mon travail de thèse est consacré à une étude théorique par des méthodes premiers principes (*ab initio*) des vibrations de réseau dans des semiconducteurs de nouvelle génération, potentiellement intéressants pour le photovoltaïque. L'étude couvre les composés ternaires CuInSe_2 (CIS), de type chalcopyrite, et Cu_2SnSe_3 (CTSe), de type monoclinique, et les composés quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), de type kesterite et stannite, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), de type kesterite, ce dernier contenant des défauts ponctuels, ainsi que certaines de leurs solutions solides.

En ce qui concerne le composé CZTSe, nous avons étudié la structure de bande électronique, la densité d'états et la liaison chimique pour les deux structures kesterite et de stannite avec un intérêt particulier pour les phonons du centre de la zone de Brillouin (ZB). Des différences sensibles sont observées entre les fréquences de certains modes de vibration caractéristiques dans les phases kesterite et stannite, et pourraient servir à distinguer les deux phases expérimentalement, e.g. par diffusion Raman. Ce résultat est important car il n'est pas possible de distinguer les deux phases kesterite et stannite par diffraction de rayon X, la méthode naturelle pour ce type de problème. Par ailleurs, une comparaison est réalisée avec les modes de vibration du composé CuInSe_2 (CIS), de type chalcopyrite. Ceci permet de discuter les effets du remplacement de l'indium par les atomes Zn et Sn sur le comportement vibrationnel. Comme les fréquences des phonons sont sensible aux contraintes élastiques dans le matériau, cette étude de base du comportement vibrationnel relatif à des composés purs, sera utile pour l'étude à venir des mêmes composés dopés, et plus généralement imparfaits.

Le calcul par LDA produit une bande interdite (gap) de faible amplitude, négative et indirecte pour la structure CZTSe de type kesterite, ce qui est en contradiction avec l'expérience mais en accord avec les calculs théoriques existants. En ce qui concerne les spectres de vibration qui n'avaient pas été calculés auparavant, nos calculs permettent d'identifier des motifs de vibration communs avec le CIS, mais qui correspondent soit à des modes hors centre de zone, soit à des modes demeurent "silencieux", c'est-à-dire non observables expérimentalement. Par ailleurs, la variété des cations, trois au total dans la forme kesterite, est

responsable de l'activation de modes supplémentaires susceptibles d'être observés expérimentalement. En particulier, nous avons montrée que le mode de vibration de plus haute fréquence dans la phase kesterite fait intervenir principalement le Zn. Il a déjà été observé que ce mode reste identifiable dans la forme kesterite lorsque Cd est placé en impureté dopante sur le sous-réseau du Zn. Par ailleurs, les spectres calculés pour la forme stannite sont similaires à ceux de la forme kesterite, avec cependant quelques différences notables. Selon nous ces différences pourraient être utilisées pour distinguer, en pratique, entre les deux formes en question. En particulier, il apparaît dans nos calculs que le décalage entre les modes significatifs de la phase kesterite, à 216 cm^{-1} , et de la phase stannite, à 222 cm^{-1} , est remarquable, et lié à la différence des structures cristallines. Un marqueur qui s'avère encore plus net est la présence d'un mode spécifique pour chaque phase, à 239 cm^{-1} dans la kesterite et 254 cm^{-1} dans la stannite. En somme, des différences existent entre les spectres vibrationnels des deux phases, et même si elles sont faibles, elles semblent suffisantes pour permettre de les distinguer de façon nette.

La seconde partie de ce travail de thèse porte sur la phase secondaire CTSe. La relation entre les structures cristallines de CTSe et CZTSe sous sa forme kesterite est analysée en détail, et sur cette base sont identifiées et discutées des similarités et des différences entre les modes de vibration des deux phases, avec à la clé l'identification de modes de vibration propres à chacune des phases, susceptibles d'être utilisées comme autant de marqueurs vibrationnels. Ces marqueurs devraient permettre de pouvoir contrôler par diffusion Raman la présence de la phase secondaire CTSe lors de la croissance des matériaux, qui diminue le rendement photovoltaïque. En particulier, nous suggérons que les modes numérotés 39 et 40, situés aux alentours de 181 cm^{-1} , constituent de bons marqueurs de la phase secondaire CTSe. Une analyse plus poussée permet de comprendre la participation de divers motifs structuraux de CTSe à tel ou tel mode de vibration. L'attention s'est portée notamment sur les chaînes zigzag et chaînes atomiques appariées disposées en parallèle de manière à former des bandes ("*stripes*") propres à la phase secondaire monoclinique CTSe. Ces deux motifs structuraux donnent lieu à des modes de vibrations spécifiques à caractère lentement variable entre acoustique (basse fréquence) et optique (haute fréquence). Parmi ces modes, il est possible d'identifier de nouvelles "empreintes digitales" vibrationnelles de la phase CTSe, potentiellement importantes pour détecter expérimentalement cette phase parasite.

La dernière partie du travail de thèse a porté sur l'étude des défauts intrinsèques (lacunes et antisites) au sein du composé CZTS de forme kesterite. En préambule, un modèle quasi-chimique pour déterminer les conditions d'équilibre des défauts au sein de CZTS, avancé par nos collaborateurs de l'Université d'Utah, est succinctement expliqué. Nous développons ensuite une approche *ab initio*

pour estimer, d'une part, les changements induits par des défauts ponctuels dans le spectre de phonons de CZTS, et, d'autre part, la variation correspondante de l'énergie libre vibrationnelle. Cette variation modifie à son tour les concentrations de défauts intrinsèques à l'équilibre selon les conditions de la synthèse (température, abondance de l'un ou l'autre des composants).

Il apparaît notamment que les concentrations des défauts à l'origine des vibrations supplémentaires aux basses fréquences, ou du moins d'une altération de la densité d'états aux basses fréquences, sont susceptible d'être beaucoup affectées par la température de synthèse. Le défaut correspondant à une lacune sur le sous-réseau de S est exemplaire de ce point de vue.

Tous les calculs ont été réalisés à partir du code premiers principes (*ab initio*) SIESTA dans le contexte général de la DFT/LDA. La taille des systèmes utilisés varie entre 8 atomes/maille primitive pour CZTSe jusqu'à une super-maille de 64 atomes pour la simulation des défauts dans CZTS. Cette configuration de calcul s'est montrée efficace et suffisamment précise aussi bien pour l'optimisation des structures que pour le calcul des phonons. Le fait que les méthodes de calcul DFT "habituelles" ne permettent pas de reproduire correctement la largeur de la bande interdite (gap) ainsi que les spectres d'excitations optiques ne semble pas avoir d'impact notable sur la prédiction des propriétés liées à l'état fondamental, notamment les structures à l'équilibre et les constantes de force.

Néanmoins, les travaux du moment montrent qu'il faut s'efforcer d'affiner autant que possible le calcul de la structure électronique des semiconducteurs pour améliorer encore la qualité des prédictions. Les pistes possibles qui s'offrent à nous concernent soit l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation les hybrides (disponibles déjà pour plusieurs code de calcul), soit la "domestication" du formalisme GW "rapide", en cours de développement pour le code SIESTA.

Références bibliographiques

- Adams, W. G. and R. E. Day (1876). The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)* **25**, 113 . URL <http://dx.doi.org/10.1098/rspl.1876.0024>. 7
- Ahn, S., S. Jung, J. Gwak, A. Cho *et al.* (2010). Determination of band gap energy E_g of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values. *Applied Physics Letters* **97**(2), 021905. URL <http://link.aip.org/link/?APL/97/021905/1>. 23, 100
- Alkauskas, A., P. Deák, J. Neugebauer, A. Pasquarello *et al.* (2011). *Advanced Calculations for Defects in Materials Electronic Structure Methods*. Wiley-VCH Verlag GmbH. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527638529>. 140
- Altosaar, M., J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson *et al.* (2008). $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells. *Physica status solidi (a)* **205**(1), 167. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200776839>. viii, 23, 88, 90, 101, 102, 103, 133, 134, 137
- Anglada, E., J. M. Soler, J. Junquera and E. Artacho (2002). Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B* **66**(20), 205101. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205101>. 69
- Archer, M. D. and R. Hill (2001). *Clean Electricity from Photovoltaics*, volume 1 of *Series on Photoconversion of Solar Energy*. Imperial College Press, London. URL <http://bookdir.info/?p=597322>. 9
- Artacho, E., D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García *et al.* (1999). Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physica status solidi (b)* **215**(1), 809. URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199909\)215:1<809::AID-PSSB809>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215:1<809::AID-PSSB809>3.0.CO;2-0). 42

- Aryasetiawan, F. and O. Gunnarsson (1998). The GW method. *Rep. Prog. Phys.* **61**(3), 237. URL <http://iopscience.iop.org/0034-4885/61/3/002/>. 61
- Aulbur, W. G., L. Jönsson and J. W. Wilkins (1999). *Quasiparticle Calculations in Solids*, volume 54 of *Solid State Physics*. Academic Press. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60248-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60248-9). 62
- Babu, G. S., Y. K. Kumar, P. U. Bhaskar and S. R. Vanjari (2010). Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**(2), 221 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024809003237>. 72
- Babu, G. S., Y. K. Kumar, Y. B. K. Reddy and V. S. Raja (2006). Growth and characterization of Cu_2SnSe_3 thin films. *Materials Chemistry and Physics* **96**(2-3), 442 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058405004840>. viii, 101
- Bag, S., O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu *et al.* (2012). Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7060. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2EE00056C>. 25
- Baldereschi, A. (1973). Mean-value point in the Brillouin zone. *Phys. Rev. B* **7**, 5212. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.5212>. 48
- Barkhouse, D. A. R., O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov *et al.* (2012). Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**(1), 6. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1160>. 25
- Bätzner, D., A. Romeo, M. Terheggen, M. Döbeli *et al.* (2004). Stability aspects in CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films* **451–452**(0), 536 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003015232>. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference. 24
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>. 39
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**(7), 5648. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/98/5648/1>. 41

- Becquerel, E. (1839). Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques. *Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences* **9**(7), 145. URL <http://visualiseur.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2968p>. 7
- Born, M. and K. Huang (1954). *Dynamical theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford. 34
- Born, M. and J. Oppenheimer (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik – vierte Folge* **84**(20), 457. URL <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k15386r/f475.langEN>. 33, 34
- Botti, S., D. Kammerlander and M. A. L. Marques (2011). Accurate band structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ from many-body methods. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **98**, 315. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3600060-3>. xi, 62, 65, 67, 70, 73, 74
- Botti, S., A. Schindlmayr, R. Sole and L. Reining (2007). Time-dependent density-functional theory for extended systems. *Reports on progress in physics* **70**, 357. URL <http://iopscience.iop.org/0034-4885/70/3/R02>. 62
- Bowler, D. R. and T. Miyazaki (2012). $\mathcal{O}(\text{N})$ methods in electronic structure calculations. *Reports on progress in physics* **75**(3), 036503. URL <http://iopscience.iop.org/0034-4885/75/3/036503>. 42
- Brammertz, G., M. Buffiere, Y. Mols, M. Meuris *et al.* (2012). CZTSe thin-film solar cells results. EE Times. URL http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1279823. 24
- Brothers, E. N., A. F. Izmaylov, J. O. Normand, V. Barone *et al.* (2008). Accurate solid-state band gaps via screened hybrid electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* **129**(1), 011102. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/129/011102/1>. 63
- Brovman, E. G. and Y. Kagan (1967). Phonon spectrum of metals. *Soviet Physics JETP - USSR* **25**(2), 365. URL http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_025_02_0365.pdf. Translated from: J.Exptl.Theoret.Phys. (U.S.S.R.) **52**, 557-574 (1967). 34
- Bruneval, F., N. Vast and L. Reining (2006). Effect of self-consistency on quasi-particles in solids. *Phys. Rev. B* **74**, 045102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.045102>. 62

- Chadi, D. and M. L. Cohen (1973). Special points in the Brillouin zone. *Phys. Rev. B* **8**, 5747. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.5747>. 48
- Chapin, D. M., C. S. Fuller and G. L. Pearson (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics* **25**(5), 676. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/25/676/1>. 8
- Chen, S., X. G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei (2009a). Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters* **94**(4), 041903. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3074499>. xi, 23, 65, 66, 68, 70, 73
- Chen, S., X. G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei (2009b). Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds. *Phys. Rev. B* **79**(16), 165211. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165211>. 66, 68
- Chen, S., X.-G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei (2011). Structural, electronic and defect properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ alloys. *MRS Proceedings* **1370**(9240929), mrss11. URL <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2011.764>. 28
- Chen, S., A. Walsh, X.-G. Gong and S.-H. Wei (2013). 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. *Advanced Materials* **25**(11), 1522. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201203146>. 29
- Chen, S., A. Walsh, Y. Luo, J.-H. Yang *et al.* (2010a). Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Phys. Rev. B* **81**, 245204. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.245204>. 28, 66, 140, 141, 146, 149
- Chen, S., A. Walsh, Y. Luo, J.-H. Yang *et al.* (2010b). Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. B* **82**, 195203. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.195203>. 66
- Chester, G. V. (1961). The theory of the interaction of electrons with lattice vibrations in metals. *Advances in Physics* **10**(40), 357. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018736100101311>. 34
- Chopra, K. L. and S. Das (1983). *Thin Film Solar Cells*. Plenum, New Yourk. 24

- Chopra, K. L., P. D. Paulson and V. Dutta (2004). Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12**(2-3), 69. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.541>. 13
- Christensen, N. E. (1984). Electronic structure of GaAs under strain. *Phys. Rev. B* **30**, 5753. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.5753>. 19, 20
- Corà, F., M. Alfredsson, G. Mallia, D. S. Middlemiss *et al.* (2004). The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry. In *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, volume 113 of *Structure and Bonding*, 171–232. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. URL <http://dx.doi.org/10.1007/b97944>. 41
- Cotfas, M. and D. Mihaela (2012). Photovoltaic energy. *European Pupils Magazine* (1), 12. URL http://www.epmagazine.org/issues/pdf/2012_1.pdf. 7
- Cousins, P. J., D. D. Smith, L. Hsin-Chiao, J. Manning *et al.* (2010). Generation 3: Improved performance at lower cost. Number 11626050 in Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, 000275 – 000278. IEEE press, SunPower Corp., San Jose, CA, USA. URL <http://www.doc88.com/p-282797896307.html>. 13
- Dal Corso, A., A. Pasquarello, A. Baldereschi and R. Car (1996). Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. *Phys. Rev. B* **53**, 1180. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.1180>. 40
- Delgado, G. E., A. J. Mora, G. Marcano and C. Rincón (2003). Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu₂SnSe₃ from x-ray powder diffraction data. *Materials Research Bulletin* **38**(15), 1949. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540803002642>. ix, xi, 103, 106, 108, 109, 110, 111, 115, 116, 117
- Dreizler, R. and E. Gross (1990). *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many- Body Problem*. Springer-Verlag. URL <http://books.google.fr/books?id=QAB-QgAACAAJ>. 31, 35
- Ernzerhof, M. and G. E. Scuseria (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of Chemical Physics* **110**(11), 5029. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/110/5029/1>. 63

- Faleev, S. V., M. van Schilfgaarde and T. Kotani (2004). All-electron self-consistent GW approximation: Application to Si, MnO, and NiO. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126406. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.126406>. 62
- Feltrin, A. and A. Freundlich (2008). Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics. *Renewable Energy* **33**(2), 180. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148107001437>. E-MRS 2006 Symposium M: Materials, Devices and Prospects for Sustainable Energy, Spring Meeting of the European Materials Research Society. 14
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602. 34
- Fetter, A. and J. Walecka (1971). *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Dover Publications, McGraw-Hill, New York. 33
- Forrest, S. R. (2005). The limits to organic photovoltaic cell efficiency. *MRS Bulletin* **30**, 28. URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769400011829. 15
- Friedlmeier, T. M., H. Dittrich and H.-W. Schock (1997a). Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications. volume 152 of *Institute of Physics Conference Series No.152*, 345–348. Taylor and Francis, University of Salford 812. Proceedings of the 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC-11 University of Salford 8-12 September 1997 (1998). 101
- Friedlmeier, T. M., N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich *et al.* (1997b). Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. 1242. Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, Bedford. 24
- Friedlmeier, T. M., N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich *et al.* (1997c). Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. 1242–1245. Institute for Photovoltaics (ipv). Proceeding of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (1997), Barcelona. 101, 102
- Fritts, C. (1883). On a new form of selenium photocell. *American Journal of Science* **26**, 465. Proceedings of the American Association for the Advancement of Science, Vol. 33-page 97. 7, 8
- Gaitan, F. and F. Nori (2009). Density functional theory and quantum computation. *Phys. Rev. B* **79**, 205117. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.205117>. 31

- Giannozzi, P., S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B* **43**, 7231. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.7231>. 40
- Goedecker, S. (1999). Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.1085>. 42
- Goetzberger, A. and C. Hebling (2000). Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**(1–2), 1 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024899001312>. 16
- Gonze, X., G. Rignanese, M. Verstraete, J. Beuken *et al.* (2005). A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 558. URL <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.220.5.558.65066>. 62
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**(2), 145 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556703000261>. 16
- Green, M. (1990). Photovoltaics: coming of age. In *Conf. Record 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1990*, volume 1, 1–8. URL <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.1990.111582>. 7, 8, 9, 12
- Green, M. A. (2002). Photovoltaic principles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **14**(1 –), 11 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947702003545>. 8
- Green, M. A. (2009). Estimates of the and in prices from direct mining of known ores. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**(5), 347. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.899>. 14
- Green, M. A., K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta (2010). Solar cell efficiency tables (version 35). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18**(2), 144. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.974>. 14
- Green, M. A., K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta (2011). Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**(1), 84. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1088>. 13
- Gross, E. and W. Kohn (1986). Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 923. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.57.923.2>. 62

- Grossberg, M., J. Krustok, K. Timmo and M. Altosaar (2009). Radiative recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograins studied by photoluminescence spectroscopy. *Thin Solid Films* **517**(7), 2489 . URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008014053>. viii, 23, 90, 91, 101, 102, 133
- Grüning, M., A. Marini and A. Rubio (2006). Effect of spatial nonlocality on the density functional band gap. *Phys. Rev. B* **74**, 161103. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.161103>. 63
- Guillemoles, J.-F., L. Kronik, D. Cahen, U. Rau *et al.* (2000). Stability issues of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**(20), 4849. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp993143k>. 65
- Hall, S., S. Kissin and J. Stewart (1975). Stannite and kesterite - distinct minerals or components of a solid-solution. *Acta Crystallographica Section A* **31**, S67. 22
- Hall, S. R., J. T. Szymański and J. M. Stewart (1978). 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**(2), 131. URL https://rruff-2.geo.arizona.edu/uploads/CM16_131.pdf. 71, 110
- Halls, J. J. M., C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia *et al.* (1995). Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **376**, 498. URL <http://dx.doi.org/10.1038/376498a0>. 15
- Hamakawa, Y., editor (2003). *Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications*, volume 13 of *Springer Series in Photonics*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg. 4
- Hamann, D. R., M. Schlüter and C. Chiang (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>. 44
- Hanke, W. (1978). Dielectric theory of elementary excitations in crystals. *Advances in Physics* **27**(2), 287. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018737800101384>. 33
- Hedin, L. (1965). New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.* **139**, A796. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796>. 61

- Hergert, F. and R. Hock (2007). Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) starting from binary chalcogenides. *Thin Solid Films* **515**(15), 5953 . URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.096>. 101, 102
- Heyd, J., G. E. Scuseria and M. Ernzerhof (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **118**(18), 8207. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/118/8207/1>. 63
- Heyd, J., G. E. Scuseria and M. Ernzerhof (2006). Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics* **124**(21), 219906. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2204597>. 63
- HLAING Oo, W. M., J. L. Johnson, A. Bhatia, E. A. Lund *et al.* (2011). Grain size and texture of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesized by cosputtering binary sulfides and annealing effects of processing conditions and sodium. *Journal of Electronic Materials* **40**(11), 2214. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1729-3>. 140
- Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. 31, 35
- Holm, B. (1999). Total energies from GW calculations. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 788. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.788>. 33
- Holm, B. and U. von Barth (1998). Fully self-consistent GW self-energy of the electron gas. *Phys. Rev. B* **57**, 2108. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.2108>. 33
- Hönes, K., E. Zscherpel, J. Scragg and S. Siebentritt (2009). Shallow defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physica B: Condensed Matter* **404**(23-24), 4949 . URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.206>. 65, 66
- Honsberg, C. and S. Bowden (1999). *Photovoltaics: devices, systems & applications. Volume 1*. UNSW Photovoltaics Centre. URL <http://www.pveducation.org/pvcdrom>. (PVCDDROM; an on-line handbook). 10
- Huzinaga, S., J. Andzelm, M. Kłobukowski, E. Radzio-Andzelm *et al.* (1984). *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, volume 16 of *Physical Sciences Data*. Elsevier Science B.V., Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo. 45
- Hybertsen, M. S. and S. G. Louie (1986). Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B* **34**, 5390. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.5390>. 17

- Ichimura, M. and Y. Nakashima (2009). Analysis of atomic and electronic structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based on first-principle calculation. *Japanese Journal of Applied Physics* **48**(9), 090202. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.48.090202>. 67, 70
- Ito, K. and T. Nakazawa (1988). Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Japanese Journal of Applied Physics* **27**(Part 1, No. 11), 2094. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.27.2094>. 23, 25, 65
- Jackson, P., D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel *et al.* (2011). New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**(7), 894. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1078>. 24
- Jaffe, J. E. and A. Zunger (1983). Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . *Phys. Rev. B* **28**(10), 5822. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>. 67
- Janak, J. F. (1978). Proof that $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B* **18**, 7165. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.7165>. 61
- Jones, R. and O. Gunnarsson (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689>. 31, 35, 39
- Junquera, J., Ó. Paz, D. Sánchez-Portal and E. Artacho (2001). Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B* **64**(23), 235111. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235111>. 43, 45, 50, 69
- Katagiri, H. (2005). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells. *Thin Solid Films* **480-481**, 426. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.024>. 25, 65
- Katagiri, H., N. Ishigaki, T. Ishida and K. Saito (2001a). Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization. *Japanese Journal of Applied Physics* **40**(Part 1, No. 2A), 500. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.500>. 65, 66
- Katagiri, H., K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi *et al.* (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* **517**(7), 2455. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008013953>. 66

- Katagiri, H., K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura *et al.* (2008). Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express* **1**(4), 041201. URL <http://dx.doi.org/10.1143/APEX.1.041201>. 24
- Katagiri, H., K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara *et al.* (2001b). Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**(1–4), 141. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00088-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00088-X). 23, 65, 66
- Kessler, J., D. Schmid, S. Zweigart, S. Dittrich *et al.* (1994). Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994, 648–652. IEEE press. 9
- Kim, K. and K. D. Jordan (1994). Comparison of density functional and MP_2 calculations on the water monomer and dimer. *The Journal of Physical Chemistry* **98**(40), 10089. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100091a024>. 63
- Kleinman, L. and D. M. Bylander (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1425>. 44
- Kobayashi, T., K. Jimbo, K. Tsuchida, S. Shinoda *et al.* (2005). Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using abundant materials. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**(1B), 783. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.783>. 25, 65
- Kohn, W. (1985). *Highlights of Condensed-Matter Theory*. In International School of Physics “Enrico Fermi”, North-Holland, Amsterdam, Varenna on Lake Como, Villa Monastero, 28 June -16 July 1983, 1985. 31
- Kohn, W. (1996). Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3168. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.3168>. 42
- Kohn, W. (1999). Nobel lecture: Electronic structure of matter- wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.1253>. 32, 35
- Kohn, W. and L. Sham (1965a). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 32, 35

- Kohn, W. and L. J. Sham (1965b). Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron Gas. *Phys. Rev.* **137**, A1697. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.137.A1697>. 39
- Koster, G. F., J. O. Dimmock, R. G. Wheeler and H. Statz (1963). *Properties of the Thirty-Two Point Groups*. M.I.T Press, Cambridge, Mass. URL <http://catalog.hathitrust.org/Record/001114463>. 21
- Kosyakov, V., N. B. Mortazavi Amiri, A. V. Postnikov and M. A. Scarpulla (2013). Model of native point defect equilibrium in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and application to one-zone annealing. *Journal of Applied Physics* **114**(12), 124501. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/114/124501/1>. 29, 140, 141, 151
- Kraabel, B., J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses *et al.* (1996). Subpicosecond photoinduced electron transfer from conjugated polymers to functionalized fullerenes. *The Journal of Chemical Physics* **104**(11), 4267. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/104/4267/1>. 15
- Kresse, G. and J. Furthmüller (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **6**(1), 15. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). 66
- Krukau, A. V., O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria (2006). Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics* **125**(22), 224106. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/125/224106/1>. 64
- Kryachko, E. S. and E. V. Ludeña (1990). *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*. Kluwer Academic, Dordrecht. 35
- Kuwabara, A. (2007). Theoretical investigation to thermal equilibrium concentration of point defect through first-principles calculation. *Science and Technology of Advanced Materials* **8**(6), 519. URL <http://iopscience.iop.org/1468-6996/8/6/A12/>. 140
- Łażewski, J., K. Parlinski, B. Hennion and R. Fournier (1999). First-principles calculations of the lattice dynamics of CuInSe_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**(48), 9665. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/323>. 80, 81
- Leeuwen, R. V. (2001). Key concepts in time-dependent density-functional theory. *International Journal of Modern Physics B* **15**, 1969. URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/2001IJMPB..15.1969V>. 62

- Levy, M. (1982). Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A* **26**, 1200. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1200>. 35
- Lieb, E. H. (1983). Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **24**(3), 243. URL <http://dx.doi.org/10.1002/qua.560240302>. 35
- Liu, G., T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein *et al.* (2003). Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films* **431** – **432**, 477. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00190-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00190-1). 23
- Lombardi, C. (2010). Solar CIGS reach 15.7 percent efficiency. URL <http://www.cnet.com/news/solar-cigs-reach-15-7-percent-efficiency/>. 24
- Luckert, F., D. I. Hamilton, M. V. Yakushev, N. S. Beattie *et al.* (2011). Optical properties of high quality Cu₂ZnSnSe₄ thin films. *Applied Physics Letters* **99**(6), 062104. URL <http://link.aip.org/link/?APL/99/062104/1>. 90
- Maeda, T., S. Nakamura, H. Kou, T. Wada *et al.* (2009). In *19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-19)*, Nov. 9-13, 2009, Jeju, Korea, volume CIG-O, 44. 72
- Maeda, T., S. Nakamura and T. Wada (2011a). First principles calculations of defect formation in In-free photovoltaic semiconductors Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄. *Japanese Journal of Applied Physics* **50**(4), 04DP07. URL <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/50/04DP07/>. 140
- Maeda, T., S. Nakamura and T. Wada (2011b). First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor Cu₂ZnSnSe₄. *Thin Solid Films* **519**(21), 7513. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.094>. 26, 27
- Maeda, T., T. Takeichi and T. Wada (2006). Systematic studies on electronic structures of CuInSe₂ and the other chalcopyrite related compounds by first principles calculations. *Physica status solidi (a)* **203**(11), 2634. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200669539>. 67
- Malone, B. D. and M. L. Cohen (2013). Quasiparticle semiconductor band structures including spin-orbit interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**(10), 105503. URL <http://iopscience.iop.org/0953-8984/25/10/105503>. 17
- Maradudin, A. A. (1974). *The Dynamical Properties of Solids*, volume 1. American Elsevier, North-Holland, Amsterdam; New York. 34

- Marcano, G., L. M. de Chalbaud, C. Rincón and G. Sánchez Pérez (2002). Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 . *Materials Letters* **53**(3), 151 . URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00466-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00466-9). 103, 104, 115
- Marcano, G., C. Rincón, L. M. de Chalbaud, D. B. Bracho *et al.* (2001). Crystal growth and structure, electrical, and optical characterization of the semiconductor Cu_2SnSe_3 . *Journal of Applied Physics* **90**(4), 1847. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/90/1847/1>. 102, 103, 115
- Marcano, G., C. Rincón, S. A. López, G. Sánchez Pérez *et al.* (2011). Raman spectrum of monoclinic semiconductor Cu_2SnSe_3 . *Solid State Communications* **151**(1), 84 . URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.015>. ix, 102, 133, 134
- Markowski, R., M. Piacentini, D. Debowska, M. Zimnal-Starnawska *et al.* (1994). Electronic structure of zincblende ZnSe : theory and experiment. *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**(17), 3207. URL <http://iopscience.iop.org/0953-8984/6/17/010>. 18, 19
- Marques, M. A. L., J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining *et al.* (2011). Density-based mixing parameter for hybrid functionals. *Phys. Rev. B* **83**, 035119. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.035119>. 64
- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press. 37, 39, 42
- Mathieu, H. (1987). *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, Paris. 20
- Matsushita, H., T. Ichikawa and A. Katsui (2005). Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds. *Journal of Materials Science* **40**(8), 2003. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-1223-5>. 71
- Matsushita, H., T. Maeda, A. Katsui and T. Takizawa (2000). Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se). *Journal of Crystal Growth* **208**(1-4), 416. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00468-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00468-6). 23, 66, 71, 72
- Migdal, A. B. (1958). Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Soviet Physics JETP – USSR* **7**(6), 996. Translated from *Zh.Exp.Teor.Fiz.* Vol. 34, No. 6, pp. 1438–1446 (1958). 34

- Monkhorst, H. J. and J. D. Pack (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>. 47, 48
- Moreno, J. and J. M. Soler (1992). Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells. *Phys. Rev. B* **45**, 13891. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13891>. 48, 49
- Mortazavi Amiri, N. B. and A. Postnikov (2010). Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **82**, 205204. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.205204>. 68, 73, 91, 129, 134, 137
- Mortazavi Amiri, N. B. and A. Postnikov (2012). Secondary phase Cu_2SnSe_3 vs kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Similarities and differences in lattice vibration modes. *Journal of Applied Physics* **112**(3), 033719. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/112/033719/1>. 102
- Moussa, J. E., P. A. Schultz and J. R. Chelikowsky (2012). Analysis of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof density functional parameter space. *The Journal of Chemical Physics* **136**(20), 204117. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/136/204117/1>. 64
- Mudryi, A. V., I. V. Bodnar, V. F. Gremenok, I. A. Victorov *et al.* (1998). Free and bound exciton emission in CuInSe_2 and CuGaSe_2 single crystals. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **53**(3–4), 247. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00012-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00012-9). 22
- Münzer, K., K. Holdermann, R. Schlosser and S. Sterk (1998). Improvements and benefits of thin crystalline silicon solar cells. 2nd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna (Autriche), 1214–1219. IEEE press. 13
- Nagoya, A., R. Asahi, R. Wahl and G. Kresse (2010). Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Phys. Rev. B* **81**, 113202. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.113202>. 66, 140
- Nakamura, S., T. Maeda and T. Wada (2009). Electronic structure of stannite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ by first principles calculations. *Physica status solidi (c)* **6**(5), 1261. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200881236>. 65, 66, 68, 70, 71
- Nakamura, S., T. Maeda and T. Wada (2010). Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic materials: $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, and

- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics* **49**(12), 121203. URL <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/49/121203/>. 26, 71, 76
- Nakamura, S., T. Maeda and T. Wada (2011). Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic materials $\text{Cu}_2\text{IIISnSe}_4$ (II: Zn, Cd, Hg). *Japanese Journal of Applied Physics* **50**(5), 05FF01. URL <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/50/05FF01/>. viii, 26, 76, 78, 80
- Nelson, J. (2003). *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, Imperial College, London. URL <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p276>. 23
- Ohl, R. S. (1946). Light-sensitive electric device. URL <http://www.freepatentsonline.com/2402662.html>. United States Patent 2402662. 7
- Olekseyuk, I. D., L. D. Gulay, I. V. Dydchak, L. V. Piskach *et al.* (2002). Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn/Cd,Hg/SnSe}_4$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds* **340**(1–2), 141. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00006-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00006-3). 71, 72
- Onida, G., L. Reining and A. Rubio (2002). Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.74.601>. 63
- Ordejón, P., E. Artacho and J. M. Soler (1995). Mixed approach to incorporate self-consistency into order- N LCAO methods. *MRS Proceedings* **408**, 85. URL <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-408-85>. 42
- Ordejón, P., E. Artacho and J. M. Soler (1996). Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B* **53**(16), R10441. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>. 42
- O'Regan, B. and M. Grätzel (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* **353**, 737. URL <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>. 16
- Pagès, O., M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D. Bormann *et al.* (2000). Raman study of $\text{Zn}_x\text{Be}_{1-x}\text{Se}$ alloy (100) epitaxial layers. *Applied Physics Letters* **77**(4), 519. URL <http://link.aip.org/link/?APL/77/519/1>. 88
- Paier, J., R. Asahi, A. Nagoya and G. Kresse (2009). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Phys. Rev. B* **79**(11), 115126. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115126>. 66, 68, 70, 72, 78

- Paier, J., M. Marsman and G. Kresse (2008). Dielectric properties and excitons for extended systems from hybrid functionals. *Phys. Rev. B* **78**, 121201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.121201>. 63
- Park, D., D. Nam, S. Jung, S. An *et al.* (2011). Optical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ grown by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films* **519**(21), 7386. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.142>. 101, 102
- Parr, R. G. and W. Yang (1994). *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York. 31
- Pauli jr., W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik* **31**, 765. 36
- Payne, M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias *et al.* (1992). Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>. 35, 39, 53
- Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **33**, 8822. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822>. 41
- Perdew, J. P., K. Burke and M. Ernzerhof (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. 41
- Perdew, J. P. and Y. Wang (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>. 41
- Perdew, J. P. and W. Yue (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **33**, 8800. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>. 41
- Persson, C. (2010). Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Applied Physics Letters* **107**(5), 053710. URL <http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.3318468>. 66, 67, 71, 72, 76, 78
- Petersilka, M., U. J. Gossmann and E. Gross (1996). Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.1212>. 62

- Phillips, J. C. and L. Kleinman (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>. 44
- Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports* **9**(3), 115 . URL [http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977\(89\)90002-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977(89)90002-6). 35, 44, 46
- Postnikov, A. V. and M. V. Yakushev (2004). Lattice dynamics and stability of CuInSe₂. *Thin Solid Films* **451–452**(1), 141. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.005>. 70, 80, 81, 82
- Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling (1989). *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (Fortran Version)*. Cambridge University Press. URL <http://www.nrbook.com/nr3/>. 53
- Ramasamy, K., M. A. Malik and P. O'Brien (2012). Routes to copper zinc tin sulfide Cu₂ZnSnS₄ a potential material for solar cells. *Chemical Communications* **48**, 5703. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2CC30792H>. 140
- Rau, U. and H. Schock (1999). Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **69**, 131. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s003390050984>. 65
- Raulot, J., C. Domain and J. Guillemoles (2005). Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**(11), 2019 . URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.097>. 66, 68
- Redinger, A., D. M. Berg, P. J. Dale and S. Siebentritt (2011a). The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **133**(10), 3320 . URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja111713g>. 23, 25
- Redinger, A., K. Hönes, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca *et al.* (2011b). Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films. *Applied Physics Letters* **98**(10), 101907. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3558706>. 100
- Repins, I., M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart *et al.* (2008). 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16**(3), 235. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.822>. 9

- Riordan, M. and L. Hoddeson (1997). *Crystal Fire: the Invention of the Transistor and the Birth of the Information Age*. W. W. Norton & Company, New York. 8
- Romeo, A., M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner *et al.* (2004). Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12**(2-3), 93. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.527>. 13, 14
- Runge, E. and E. Gross (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.997>. 33, 62
- Salomé, P., P. Fernandes and A. da Cunha (2009). Morphological and structural characterization of Cu₂ZnSnSe₄ thin films grown by selenization of elemental precursor layers. *Thin Solid Films* **517**(7), 2531. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008014168>. 25, 28, 100
- Salpeter, E. E. and H. A. Bethe (1951). A relativistic equation for bound-state problems. *Phys. Rev.* **84**, 1232. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.1232>. 33
- Sánchez-Portal, D., P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler (1997). Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry* **65**(5), 453. URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1997\)65:5<453::AID-QUA9>3.0.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1997)65:5<453::AID-QUA9>3.0.CO;2-V). 42
- Sankey, O. F. and D. J. Niklewski (1989). *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B* **40**, 3979. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3979>. 45
- Saraf, R. (2012). High efficiency and cost effective Cu₂S/CdS thin-film solar cell. *IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering* **2**, 47. URL <http://www.iosrjournals.org>. 24
- Schorr, S. (2007). Structural aspects of adamantane like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films* **515**(15), 5985. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.100>. 22, 71, 73
- Schorr, S., H.-J. Hoebler and M. Tovar (2007). A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *European Journal of Mineralogy* **19**(1), 65. URL <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-0065>. 22

- Scragg, J. J., P. J. Dale and L. M. Peter (2009). Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by an electrodeposition-annealing route. *Thin Solid Films* **517**(7), 2481 . URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.022>. 66
- Seol, J.-S., S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam *et al.* (2003). Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75**(1-2), 155. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00127-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00127-7). 25, 65
- Septina, W., S. Ikeda, T. Harada and M. Matsumura (2013). Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films from an electrodeposited Cu-Zn-Sn-Se/Cu-Sn-Se bilayer. *Physica Status Solidi (c)* **10**(7-8), 1062. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.201200800>. viii, 102
- Shay, J. L., S. Wagner and H. M. Kasper (1975). Efficient $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ solar cells. *Applied Physics Letters* **27**(2), 89. URL <http://link.aip.org/link/?APL/27/89/1>. 9
- Shin, B., O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk *et al.* (2013). Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**(1), 72. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1174>. 140
- Shirakawa, H., E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang *et al.* (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 578–580. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C39770000578>. 15
- Shockley, W. and H. J. Queisser (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics* **32**(3), 510. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/32/510/1>. 12
- Siebentritt, S., M. Igalson, C. Persson and S. Lany (2010). The electronic structure of chalcopyrites – bands, point defects and grain boundaries. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18**(6), 390. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.936>. 21, 28, 74
- Siebentritt, S. and U. Rau, editors (2006). *Wide-Gap Chalcopyrites*, volume 86 of *Springer Series in Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. URL <http://link.springer.com/book/10.1007%2Fb105644>. 14
- Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Phys. Rev.* **34**, 1293. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.1293>. 34, 38

- Soler, J. M., E. Artacho, J. D. Gale, A. García *et al.* (2002). The SIESTA method for *ab initio* order- N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**(11), 2745. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>. 42, 44, 45, 49, 54
- Soni, A., A. Dashora, V. Gupta, C. M. Arora *et al.* (2011). Electronic and optical modeling of solar cell compounds CuGaSe₂ and CuInSe₂. *Journal of Electronic Materials* **40**(11), 2197. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1739-1>. 22
- Stephens, P. J., F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry* **98**(45), 11623. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100096a001>. 63
- Suresh Babu, G., Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar and V. Sundara Raja (2008). Effect of post-deposition annealing on the growth of Cu₂ZnSnSe₄ thin films for a solar cell absorber layer. *Semiconductor Science and Technology* **23**(8), 085023. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/23/8/085023>. 66, 71, 72
- Szybowicz, M., M. Kozielski, F. Firszt, S. Łęgowski *et al.* (2003). Raman scattering study of ZnBeSe semiconducting mixed crystals. *Crystal Research and Technology* **38**(3-5), 359. URL <http://dx.doi.org/10.1002/crat.200310044>. 88
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**(5), 542. URL <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011683>. 34
- Todorov, T. and D. Mitzi (2012). Shedding light on new frontiers of solar cell semiconductors. URL <http://ibmresearchnews.blogspot.fr/2012/08/shedding-light-on-new-frontiers-of.html>. IBM Research blog. 24
- Todorov, T., K. Reuter and D. Mitzi (2010). High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Advanced Materials* **22**(20), E156. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200904155>. 25, 66
- Todorov, T. K., J. Tang, S. Bag, O. Gunawan *et al.* (2013). Beyond 11% efficiency: Characteristics of state-of-the-art Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells. *Advanced Energy Materials* **3**(1), 34. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200348>. 25, 66, 140
- Troullier, N. and J. L. Martins (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>. 46

- van Schilfgaarde, M., T. Kotani and S. Faleev (2006). Quasiparticle self-consistent GW theory. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.226402>. 62
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>. 47
- Vidal, J., S. Botti, P. Olsson, J. Guillemoles *et al.* (2010). Strong interplay between structure and electronic properties in CuIn(S,Se)₂: A first-principles study. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056401. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.056401>. 62
- Villars, P. and L. Calvert (1985). *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Asm Intl. URL <http://books.google.fr/books?id=XXjutgAACAAJ>. 71
- Volobujeva, O., J. Raudoja, E. Melikov, M. Grossberg *et al.* (2009). Cu₂ZnSnSe₄ films by selenization of Sn–Zn–Cu sequential films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **70**(3–4), 567. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.12.010>. 25, 28, 100, 102
- von Barth, U. (1984). An overview of density-functional theory. In D. Lengreth, editor, *Many-Body Phenomena at Surfaces*, 3–49. Elsevier (Academic Press Rapid Manuscript Reproduction). URL <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780124365605>. 35
- von Barth, U. and L. Hedin (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**(13), 1629. URL <http://iopscience.iop.org/0022-3719/5/13/012>. 40
- Vydrov, O. A., J. Heyd, A. V. Krukau and G. E. Scuseria (2006). Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics* **125**(7), 074106. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/125/074106/1>. 64
- Wagner, S., J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper (1974). CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters* **25**(8), 434. URL <http://link.aip.org/link/?APL/25/434/1>. 9
- Wang, K., B. Shin, K. B. Reuter, T. Todorov *et al.* (2011). Structural and elemental characterization of high efficiency Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Applied Physics Letters* **98**(5), 051912. URL <http://link.aip.org/link/?APL/98/051912/1>. 100

- Weber, A., R. Mainz, T. Unold, S. Schorr *et al.* (2009). In-situ XRD on formation reactions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Physica status solidi (c)* **6**(5), 1245. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200881231>. 28
- Wei, S.-H. and S. B. Zhang (2005). Defect properties of CuInSe_2 and CuGaSe_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**(11), 1994. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.10.003>. 140
- Wibowo, R. A., W. H. Jung, M. Hilmy Al-Faruqi, I. Amal *et al.* (2010). Crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound by solid state reaction using elemental powders. *Materials Chemistry and Physics* **124**(2-3), 1006 . URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.020>. 102, 103
- Wibowo, R. A., E. S. Lee, B. Munir and K. H. Kim (2007). Pulsed laser deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *Physica status solidi (a)* **204**(10), 3373. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200723144>. 66
- Wolf, M. (1976). Historical development of solar cells. Proceedings of the 25th Power Sources Symposium, May 1972, 120 – 124. IEEE press. 8
- www01 (). Page web SIESTA. URL <http://www.icmab.es/siesta/>. 47
- www02 (). Bilbao crystallographic server. URL <http://www.cryst.ehu.es/>. 120, 123
- www02a (). Bilbao crystallographic server – SAM section:. Go to <http://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html>, choose the space group, select a Wyckoff position, select “Show”, go to “Mechanical representation” and again select “Show”. 120, 121
- www05 (2010). Blog “My Solar News”: 24.2% efficiency for silicon cell. Posted by Frank Drebin on June 24, 2010. URL <http://mysolarnews.blogspot.com/2010/06/242-efficiency-for-silicon-cell.html>. 13
- www06 (). Solar spectra: Air mass zero (at the renewable resource data center). URL <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/>. 5
- www09 (2011). First Solar sets world record for CdTe solar PV efficiency. URL <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=593994>. 24
- www11 (). Reference Solar Spectral Irradiance: Air mass 1.5 (at the Renewable Resource Data Center). URL <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. 5

- www13 (). Photovoltaics: Wikipedia. URL <http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics>. 12
- www14 (). Cellule Grätzel: Wikipédia. URL http://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell. 15
- www15 (). URL <http://pv.energytrend.com/research/Polysilicon-Manufacturing-20111117.html>. 16
- www16 (). Electricité: la lumière se met au courant – Technique (centre de ressources et d'informations techniques). URL <http://www.crit.archi.fr/produits%20innovants/FICHES/photovoltaic/technique%20photovoltaic.html>. 5
- www18 (). URL http://etsf.polytechnique.fr/exc/BSE_TDDFT. 62
- www19 (). URL http://etsf.polytechnique.fr/exc/BSE_cond-mat. 62
- www20 (). Page web ABINIT. URL <http://www.abinit.org>. 62
- www21 (). Page web Quantum ESPRESSO. URL <http://www.quantum-espresso.org>. 62
- www22 (). Page web VASP. URL <http://www.vasp.at>. 62
- www23 (2010). ZSW thin-film solar cell reaches 20.1% efficiency. URL <http://www.renewableenergyfocus.com/view/9182/zsw-thinilm-solar-cell-reaches-201-efficiency/>. News of 04 May 2010 at “renewable energy focus.com”. 13, 14, 24
- Xuesong, L., S. Huang, M. Diaz, R. Opila *et al.* (2010). Wide band gap gallium phosphide solar cells for multi-junction solar cell system. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 002079–002083. URL <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2010.5616636>. 20
- Zhai, Y.-T., S. Chen, J.-H. Yang, H.-J. Xiang *et al.* (2011). Structural diversity and electronic properties of Cu_2SnX_3 (X=S,Se): A first-principles investigation. *Phys. Rev. B* **84**, 075213. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075213>. 102
- Zhao, J., A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza (1998). 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* **73**(14), 1991. URL <http://link.aip.org/link/APL/73/1991/1>. 9

- Ziman, J. M. (1964). *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge. [34](#)
- Zoppi, G., I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale *et al.* (2009). Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**(5), 315. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pip.886>. [23](#), [24](#), [66](#)