

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/MAT/14/2022



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Bensaid Abdelhak

Intitulé

Étude DFT des propriétés électroniques et optiques de nouveaux semiconducteurs pour la conversion de l'énergie

Soutenu le 16/ 06 /2022 devant le jury composé de :

Baaziz Hakim	Université de M'sila	Président
Ghellab Torkia	Université de M'sila	Rapporteur
Latelli Hmida	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/2022



REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

*Je remercie très sincèrement ma directrice de thèse **MCA. Ghellab Torkia** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys le **professeur Baaziz Hakim** et le **Professeur Hmida Latelli** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

*Je tiens à remercier le professeur **Charifi Zoulikha** pour la gestion des présentations scientifiques et pour ses conseils.*

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux **LPCM** de l'université de M'sila.*

BENSAID ABDELHAK

DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail aux plus chers : **ma mère** et **mon père**. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

Ma profonde affectation et tendresse :

À mes frères.

Et à mes sœurs.

À toute ma famille.

À tous mes enseignants du primaire jusqu'à l'université.

À tous mes collègues sans aucune exception.

BENSAID ABDELHAK

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Introduction générale</i>		1
<i>Chapitre I : Matériaux à base de bismuth pour le photovoltaïque</i>		
I.1.	Introduction	8
I.2.	Pérovskites à base de bismuth et halogénures de bismuth	9
I.3.	Sulfure de bismuth (Bi₂S₃)	14
I.4.	Sulfures de bismuth de cuivre (CuBiS₂, Cu₃BiS₃ et Cu₄Bi₄S₉)	17
I.4.1.	CuBiS₂	18
I.4.2.	Cu₃BiS₃	18
I.4.3.	Cu₄Bi₄S₉	19
I.4.4.	AgBiS₂	19
I.5.	Orientations futures	21
I.6.	L'énergie renouvelable	22
I.7.	Comment fonctionnent l'effet photovoltaïque ?	23
I.8.	Pourquoi les matériaux à base de bismuth ?	24
I.9.	Propriétés des matériaux à base bismuth	24
I.9.1.	Les propriétés thermoélectriques	24
I.9.1.1.	Les alliages de bismuth et d'antimoine, Bi_{1-x}Sb_x	24
I.9.1.2.	Composés à base de Bi₂Te₃	25
<i>Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>		
II.1.	Introduction	35
II.2.	L'équation de Schrödinger d'un cristal	35
II.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer	37
II.4.	L'approximation de Hartree-Fock	38
II.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
II.5.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	40
II.5.1.1.	Le premier théorème	40
II.5.1.2.	Le seconde théorème	41

II.5.2.	Les équations de Kohn-Sham	42
II.5.3.	Solution de l'équation de Kohn-Sham	43
II.6.	L'approximation de la densité locale LDA	43
II.7.	L'approximation modifiée de Becke et Johnson mBJ	45
<i>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>		
III.1.	Introduction	49
III.2.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	49
III.3.	Principe de La méthode FP-LAPW	51
III.4.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	52
III.5.	Développement en orbitales locales	53
III.5.1.	La méthode LAPW+LO	54
III.5.2.	La méthode APW+lo	55
III.5.3.	Le code WIEN2k	56
<i>Chapitre IV : Présentation des résultats et discussions</i>		
IV.1.	Introduction	60
IV.2.	Détails de calcul	60
IV.3.	Résultats et discussions	62
IV.3.1.	Description structurale	62
IV.3.2.	Les propriétés structurales des composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$)	66
IV.3.3.	Propriétés électroniques	70
IV.3.3.1.	La structure de bandes	70
IV.3.3.2.	La densité d'états (DOS)	73
IV.3.4.	Propriétés optiques	75
IV.3.4.1.	La partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction	77
IV.3.4.2.	Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	80
IV.3.4.3.	Le spectre de réflectivité	83
IV.3.4.4.	Le coefficient d'absorption	83
IV.3.4.5.	La conductivité optique	86

IV.3.4.6.	La fonction de perte d'énergie	86
	Conclusion générale	91

Liste des Figures

<i>N°</i>	Titre	Page
Figure (I.1)	Évolution du prix du bismuth par rapport à d'autres éléments pertinents pour le photovoltaïque. Figure principale : comparaison avec indium, gallium, tellure ou sélénium. Encadré : comparaison avec l'iode, le cadmium, le plomb et le cuivre. Données extraites de résumés des produits minéraux 2018 (https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/).	9
Figure (I.2)	a) Photographies de l'iodure de bismuth de méthyl ammonium (MBI) et de l'iodure de plomb de méthyl ammonium (MAPbI ₃) au fil du temps dans l'air ambiant. [(b) et (c)] Modèles XRD normalisés de MBI au fil du temps avec l'exposition à l'air. d) Le changement relatif dans l'intensité normalisée des pics de diffraction de MBI (jour 25 vs jour 1).	11
Figure (I.3)	Illustrations et exemples de certains absorbeurs de pérovskite et d'halogénure de bismuth avec octaédrique 0D, 1D, 2D et 3D réseau.	14
Figure (I.4)	Illustrations et exemples de certains sulfures à base de bismuth utilisés dans les différentes structures de cellules solaires.	17
Figure (I.5)	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	23
Figure (II.1)	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	47
Figure (III.1)	Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, région « Muffin-Tin », région interstitielle.	49
Figure (III.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	54
Figure (III.3)	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	58
Figure (IV.1)	Structure cristalline de $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) : (a) et (c) tétragonale simple (groupe d'espace $P4/nnc$) de $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement selon le plan (111), (b) et (d) configuration tétraédrique des groupes dans $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$, respectivement. Rouge : <i>Bi</i> ; Bleu : <i>Ga</i> ; jaune : <i>S, Se</i> .	64
Figure (IV.2)	Variation de l'énergie totale $E(Ryd)$ en fonction du volume pour les composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) avec l'approximations LDA.	67
Figure (IV.3)	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de la structure tétragonale simple.	71

Figure (IV.4)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de <i>Brillouin</i> pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$). La position du niveau de <i>Fermi</i> est indiquée par la ligne horizontale.	72
Figure (IV.5)	Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés $BiGa_2S_4$, et $BiGa_2Se_4$. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de <i>Fermi</i> (E_F).	74
Figure (IV.6)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.	79
Figure (IV.7)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.	82
Figure (IV.8)	Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.	85
Figure (IV.9)	Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.	88

Liste des Tableaux

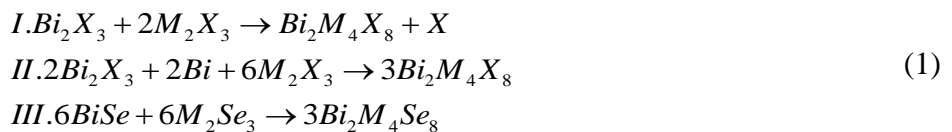
<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (IV.1)	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) avec l'approximation LDA.	65
Tableau (IV.2)	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la LDA des composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$).	68
Tableau (IV.3)	Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans les composés ternaires $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$.	69
Tableau (IV.4)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA et mBJ-LDA des semis conducteurs $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$).	73
Tableau (IV.5)	$\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) avec les approximations LDA, et mBJ-LDA.	83

Introduction générale

Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les systèmes quasi-binaires avec les sesqui-chalcogénures M_2X_3 comme composants de bord ($M = \text{éléments E13 ou E15}$, $X = \text{chalcogène}$) ont été étudiés de manière intensive [1-6] en raison de leurs propriétés physiques extraordinaires telles que la piézoélectricité élevée, la ferroélectricité ou la ferro-élasticité [5]. Ils sont fréquemment utilisés dans l'industrie des semiconducteurs [7]. Ainsi, les semiconducteurs et les dispositifs à semiconducteurs tels que les circuits intégrés sont conçus et fabriqués par des entreprises de l'industrie des semiconducteurs. L'industrie des semiconducteurs englobe l'ensemble de l'électronique. Parmi tous les dispositifs à semiconducteurs, le MOSFET est le plus utilisé. Dans ces systèmes quasi binaires, en fonction des constituants, on observe à la fois une solubilité limitée et la formation d'une solution solide complète ainsi que la formation de phases ternaires, telles que BiInS_3 [5, 6] et $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ [8].

Des recherches thermo analytiques et roentgénographiques systématiques dans le système quasi-binaire $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Al}_2\text{Se}_3$ [9] ont révélé l'existence d'une phase ternaire avec la composition $\text{Bi}_2\text{Se}_3 : \text{Al}_2\text{Se}_3 = 1 : 2$. Cette phase est métastable à température ambiante et ne peut être obtenue qu'en trempant de 900 K à 273 K. La comparaison de l'enregistrement de poudre aux rayons X avec celui de $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ n'a révélé aucune preuve d'un isotype. Cependant, le dépôt d'un niveau de sélénium foncé sur la paroi de l'ampoule indiquait des écarts possibles par rapport à la composition originale. La détermination de la structure cristalline sur les monocristaux a ensuite montré qu'il s'agit d'un composé de la composition : $\text{Bi} : \text{Al} : \text{Se} = 2 : 4 : 8 \neq 2 : 4 : 9$ [10-12]. L'existence de BiGa_2Se_4 , un composé de cette composition, avait déjà été rapportée par Flahaut *et. al* [13]. Néanmoins, ils n'ont pas pu expliquer l'étrange composition puisqu'ils n'ont réussi qu'à déterminer la cellule élémentaire. Un travail pionnier [14] a rapporté des composés purs en phase $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{S}_8$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{Se}_8$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{S}_8$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{Se}_8$, $\text{Bi}_2\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{S}_8$ et $\text{Bi}_2\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{Se}_8$ ainsi que certaines de leurs propriétés physiques. La synthèse des chalcogénures ternaires de bismuth peut être réalisée selon différents schémas :



Introduction générale

Dans la méthode *I*, le bismuth (*III*) est réduit par le chalcogénure X^{-2} , et le chalcogène libéré se dépose comme du verre sur la paroi de l'ampoule. Dans le cas de *II* et *III*, le bismuth (*II*) est formé par comproportionnement. Les monocristaux sont mieux obtenus par la méthode *I*, tandis que les méthodes *II* et *III* sont plus appropriées pour la représentation pure des échantillons pour la mesure des propriétés physiques. Pour les sélénides, la méthode *III* exploite l'existence du monoséléniure BiSe, pour empêcher le bismuth liquide de s'infiltrer. BiSe est $\text{Bi}_2(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_2$, une structure en couches de Bi et Bi_2Se_3 , donc ce n'est pas un composé Bi-*II*. Pour vérifier que ni le creuset ni l'ampoule ne sont impliqués dans la réaction, un échantillon a été présenté dans une ampoule de niobium. Les conduits binaires pulvérisés sont remplis dans des conditions inertes avec de petits morceaux de bismuth élémentaire dans des ampoules en verre de quartz avec un creuset intérieur en corindon. Après évacuation, les ampoules sont fondues et trempées dans des briques d'argile à feu percées dans des fours à chambre ((Taux de chauffage : 40 K/h ; $T_{\text{max}} = 1220 \text{ K}$; temps d'attente 24 h ; ensuite, refroidir jusqu'à 890 K et tempérer pendant 2 à 4 semaines, puis refroidir lentement ou tremper dans de l'eau glacée). Le composé métastable $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{Se}_8$ ne peut être obtenu qu'en trempant dans de l'eau glacée. Lors d'un refroidissement lent, il se décompose à environ 825 K en composants Bi_2Se_3 , Bi et Al_2Se_3 .

En ce qui concerne les cellules solaires à points quantiques et les cellules solaires à pérovskite, les matériaux contenant du plomb (Pb) dans leur composition se sont révélés les plus efficaces. On peut en dire beaucoup sur la toxicité, mais la réalité est que le plomb est reconnu par l'organisation mondiale de la santé comme l'un des 10 composés les plus préoccupants pour la santé publique, et son utilisation est interdite par diverses lois à travers le monde. Cela met en péril la commercialisation future de cellules solaires fabriquées à partir de ces matériaux. Lorsqu'il s'agit de remplacer des composés contenant du plomb, les matériaux à base de bismuth peuvent être une option viable. En tant que métal relativement abondant dans la croûte terrestre, le bismuth est un sous-produit du raffinage du Pb, du Cu et du Sn et a des utilisations industrielles limitées, ce qui se traduit par un prix bas et stable pour le Bi.

En tant que métal lourd, le bismuth est non toxique et est utilisé dans des médicaments populaires tels que Pepto-Bismol. Les composés tolérants aux défauts, c'est-à-dire les matériaux ayant de fortes caractéristiques optoélectroniques malgré la présence de défauts, ont également été proposés comme une option viable pour Bi^{+3} . Si cette théorie est correcte, alors les interactions anti liaison de la paire ns^2 solitaire active ont tendance à limiter les défauts à des états peu profonds

près des limites de la bande. Pour les cellules solaires photovoltaïques, les matériaux à base de bismuth ont été explorés plus précisément les pérovskites et les halogénures de bismuth à base de bismuth, comme substituts des pérovskites à base d'halogénure de plomb, et les sulfures à base de bismuth (Bi_2S_3 , $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$, et AgBiS_2), comme substituts des points quantiques de sulfure de plomb.

Les pérovskites de bismuth ont entraîné des améliorations des propriétés des matériaux. De nombreuses recherches ont cherché à ajuster les bandes interdites des pérovskites de bismuth en particulier, car les pérovskites de bismuth non traitées ont des bandes interdites supérieures à 2 eV, ce qui est plus qu'idéal pour une efficacité optimale des cellules solaires. Une recherche, par exemple, a révélé que les changements induits par la pression dans la structure cristalline de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ peuvent être utilisés pour ajuster sa bande interdite. D'autres ont démontré que le dopage au soufre peut réduire la bande interdite de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ à un niveau considérablement plus acceptable de 1,45 eV. Plusieurs groupes ont également amélioré la qualité du film et, par conséquent, les performances des cellules solaires de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en remplaçant des processus de dépôt alternatifs qui se traduisent par des films plus lisses et plus compacts avec moins de sténopés pour les méthodes traditionnelles de traitement des solutions. Ran *et al.*, par exemple, a utilisé une technique en deux étapes combinant l'évaporation et le revêtement de spin pour augmenter l'efficacité de conversion de puissance des cellules solaires $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ à 0,39 %. Plus tard, Zhang *et al.* ont utilisé une technique de dépôt sous vide en deux étapes pour créer des cellules solaires $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ avec une efficacité de conversion de puissance de 1,64 %. Plusieurs halogénures de bismuth ont également été étudiés en tant que matériaux photovoltaïques potentiels. Kim *et al.*, par exemple, ont filé des précurseurs d'argent et de bismuth, puis les ont recuits pour produire des films AgBi_2I_7 denses et sans sténopé. Le matériau stable à l'air qui en résulte a une bande interdite de 1,87 eV et des rendements de cellules solaires allant jusqu'à 1,22 %. Il a également été démontré que le triiodure de bismuth (BiI_3) est stable à l'air, avec une bande interdite de 1,8 eV et des rendements allant jusqu'à 1,0 %. Bien que l'efficacité des pérovskites et des halogénures de bismuth soit actuellement faible, leur stabilité démontrée dans l'air humide et l'absence du plomb toxique stimulent les recherches futures. Comme beaucoup de ces matériaux n'ont pas encore fait l'objet de recherches approfondies, il y a encore beaucoup d'optimisme quant à la possibilité d'augmenter considérablement les rendements.

En tant que semiconducteur absorbant les infrarouges, Bi_2S_3 a un coefficient d'absorption élevé de 10^5 cm^{-1} . Les effets de confinement quantique et/ou les changements de stœchiométrie

sont responsables des bandes interdites observées, qui se situent dans l'intervalle appropriée pour le photovoltaïque et vont de 1,3 eV en bulk à 1,7 eV.

Les sulfures ternaires de Cu-Bi peuvent avoir une variété de stœchiométries et de caractéristiques. Les trois composés les plus étudiés, CuBiS_2 , Cu_3BiS_3 et $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$, ont une structure orthorhombique, de forts coefficients d'absorption (10^4 – 10^5 cm^{-1}) et une caractéristique de type p . Les débuts d'absorption de ces matériaux variaient, avec des bandes interdites rapportées allant de 1,5 eV à 2,62 eV pour CuBiS_2 , de 1,2 eV à 1,84 eV pour Cu_3BiS_3 et de 0,88 eV à 1,14 eV pour $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$. Nos semiconducteurs BiGa_2S_4 et BiGa_2Se_4 répondent aux besoins des matériaux composites avec beaucoup de substances non toxiques. En outre, ils présentent des qualités photovoltaïques appropriées telles que de forts coefficients d'absorption et une bande interdite appropriée, ainsi qu'une robustesse attrayante. De plus, remarquablement peu d'attention a été accordée à ces matériaux. Les stratégies qui, dans des composés ternaires comparables comme AgBiS_2 , se sont révélées efficaces, telles que l'alliage, le dopage, le traitement à la surface des ligands, l'alignement correct des semiconducteurs ou la création d'hétérojonctions en bulk, sont donc principalement inexplorées [15-18]. Ces domaines de recherche seraient intéressés par de futures études et pourraient augmenter encore l'efficacité des gadgets sur la base de cette substance riche et non toxique. Les applications d'autres dispositifs optoélectroniques sont disponibles dans des matériaux à base de bismuth tels que les photo-détecteurs [19-21]. En outre, ces matériaux peuvent être utilisés dans des procédés photo-catalytiques tels que la production d'hydrogène solaire, la dégradation des pollueurs de lumière [22-24], d'autres dispositifs d'énergie propre, tels que des batteries ou des dispositifs thermoélectriques [25-28], et des dispositifs thérapeutiques (photo-thermie et bio-imagerie) [29-31]. Ces domaines seront tous mieux en mesure de comprendre et d'améliorer les caractéristiques des matériaux à base de bismuth.

Les composés $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{S}_8$ et $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{Se}_8$ sont des semiconducteurs avec une petite bande interdite. Cela conduit à une faible conductivité thermique et potentiellement à une conductivité électrique et à un coefficient de Seebeck élevés. Par conséquent, il est considéré comme un matériau prometteur pour les applications thermoélectriques. Il a été constaté que le chiffre du mérite ZT est égal à 0,6 pour Bi_2S_3 dopé avec BiCl_3 , ce qui est particulièrement intéressant [32]. Les semiconducteurs de métaux lourds sont utilisés dans divers domaines tels que les matériaux de scintillation, les catalyseurs, la thermoélectricité et dans les domaines du photovoltaïque [33,34].

Introduction générale

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, et optiques des composés ternaires de $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$). Nous avons effectué des calculs de premier principe dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité local (LDA) pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation et aussi nous avons adopté dans les calculs la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentés dans le code de calcul wien2K.

Références :

- [1] G. Springer, J. H. G. Laflamme, *Can. Mineral.* 10 (1971) 847.
- [2] V. G. Kuznetsov, K. K. Palkina, A. A. Reshchikova, *Inorg. Mater.* 4 (1968) 585.
- [3] E. I. Yarembash, E. S. Vigileva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 7 (1962) 1435.
- [4] E. I. Yarembash, E. S. Vigileva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 7 (1962) 1437.
- [5] V. Kramer, *Thermochim. Acta.* 15 (1976) 205.
- [6] V. Kramer, *Thermochim. Acta* 86 (1985) 291.
- [7] L. E. Demchenko, I. S. Chaus, N. M. Kompanichenko, V. D. Sukhenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 20 (1975) 274.
- [8] G. Chapuis, Ch. Gnehm, V. Kramer, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 3128.
- [9] H. Kalpen, Diplomarbeit, *Univ. Osnabruck* (1992).
- [10] H. Kalpen, R. Blachnik, W. Hönl, H. G. von Schnering, *2nd International Conference Inorganic Chemistry, Coll. Abstracts, Stuttgart II-14* (1993).
- [11] H. Kalpen, W. Hönl, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Jahresbericht des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart* (1994) 34.
- [12] H. Kalpen, *Dissertation, Univ. Osnabruck* (1996).
- [13] R. Eholie, J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1972) 1250.
- [14] H. Kalpen, W. Honle, M. Somer, U. Schwarz, K. Peters and H. Georg von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* (1998) 624.
- [15] G. H. Carey *et al.*, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12732–12763.
- [16] F. Liu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 16708.
- [17] M. Yuan, M. Liu, and E. H. Sargent, *Nat. Energy* 1 (2016) 16016.
- [18] C. R. Kagan and C. B. Murray, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 1013–1026.
- [19] J. Chao *et al.*, *Mater. Res. Bull.* 98 (2018) 194–199.
- [20] W. Huang *et al.*, *Nanoscale* 10 (2018) 2404–2412.
- [21] H. Yu *et al.*, *CrystEngComm* 19 (2017) 727–733.
- [22] A. Sarkar *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* 483 (2016) 49–59.
- [23] X. Meng and Z. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 423 (2016) 533–549.
- [24] H. Abdullah and D.-H. Kuo, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 13632–13641.
- [25] J. Ni *et al.*, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400798.
- [26] G. Nie, X. Lu, J. Lei, L. Yang, and C. Wang, *Electrochim. Acta* 154 (2015) 24–30.

- [27] W. Yang, H. Wang, T. Liu, and L. Gao, *Mater. Lett.* 167 (2016) 102–105.
- [28] K. Biswas, L. D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 634–638.
- [29] Y. Cheng *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* 57 (2018) 246–251.
- [30] Y. Yang *et al.*, *Part. Syst. Character.* 32 (2015) 668–679.
- [31] Z. Li *et al.*, *RSC Adv.* 7 (2017) 29672–29678.
- [32] K. Biswas, L. D. Zhao, M. G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 634–638.
- [33] S. Johnsen, Z. Liu, J. A. Peters, J.-H. Song, S. C. Peter, C. D. Malliakas, N. K. Cho, H. Jin, A. J. Freeman, B. W. Wessels, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3120–3128.
- [34] P. L. Wang, Z. Liu, P. Chen, J. A. Peters, G. Tan, J. Im, W. Lin, A. J. Freeman, B. W. Wessels, M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 4874–4881.

Chapitre I

Matériaux à base de bismuth pour le photovoltaïque

I.1. Introduction

Les pérovskites et les cellules solaires inorganiques à points quantiques offrent les rendements les plus élevés parmi les technologies « PV émergentes » [1]. Ils ont également le potentiel d'être flexibles et moins coûteux, plus minces et efficaces sur une gamme plus large d'intensités lumineuses que les technologies traditionnelles ou émergentes. De plus, ils peuvent être composés d'éléments abondants, ce qui est important à la fois pour réduire les coûts et assurer la production future [2-3].

Cependant, les dispositifs les plus performants ont été fabriqués à l'aide des matériaux contenant du plomb (Pb) dans leur composition : PbS ou CsPbI₃ dans les cellules solaires à points quantiques [4-5] ou APbI₃ (A = méthyl ammonium ou formamidinium) dans les cellules solaires à pérovskite [6]. Bien que le concept et l'étendue de la toxicité puissent être discutés, le fait est que le plomb figure parmi les 10 produits chimiques les plus préoccupants pour la santé publique par l'organisation mondiale de la santé [7] et que son utilisation est restreinte en vertu de plusieurs législations dans le monde, compromettant ainsi la commercialisation future des cellules solaires à base de ces matériaux [8].

En ce sens, les matériaux à base de bismuth peuvent être des alternatives intéressantes pour remplacer les composés contenant du plomb. Le bismuth est un métal assez abondant sur la croûte terrestre ; de plus, il s'agit d'un sous-produit du raffinage du Pb, du Cu et du Sn et a peu d'applications commerciales importantes, ce qui fait que le prix du Bi est relativement bas et stable (Fig. (I.1)) [2-3,9]. De plus, bien qu'il s'agisse d'un métal lourd, le bismuth est considéré comme non toxique et est même utilisé dans des médicaments courants tels que Pepto-Bismol [10]. En outre, Bi⁺³ a été suggéré comme un excellent candidat pour les composés tolérants aux défauts, c'est-à-dire les matériaux ayant de bonnes propriétés optoélectroniques malgré la présence de défauts. Soit-disant, la paire ns^2 solitaire active a tendance à créer des interactions anti-liaison au maximum de la bande de valence et, par conséquent, les défauts sont confinés à des états peu profonds sur les bords de la bande. [11-12].

Dans cette mise à jour de recherche, nous résumerons brièvement certains des matériaux de bismuth qui ont été étudiés pour leur utilisation dans les cellules solaires photovoltaïques. Nous nous concentrerons sur les pérovskites à base de bismuth et les halogénures de bismuth, comme solutions de rechange aux pérovskites, aux halogénures de plomb, et les sulfures à base de bismuth (Bi₂S₃, Cu_xBi_yS_z et AgBiS₂), comme alternatives aux points quantiques de sulfure de plomb.

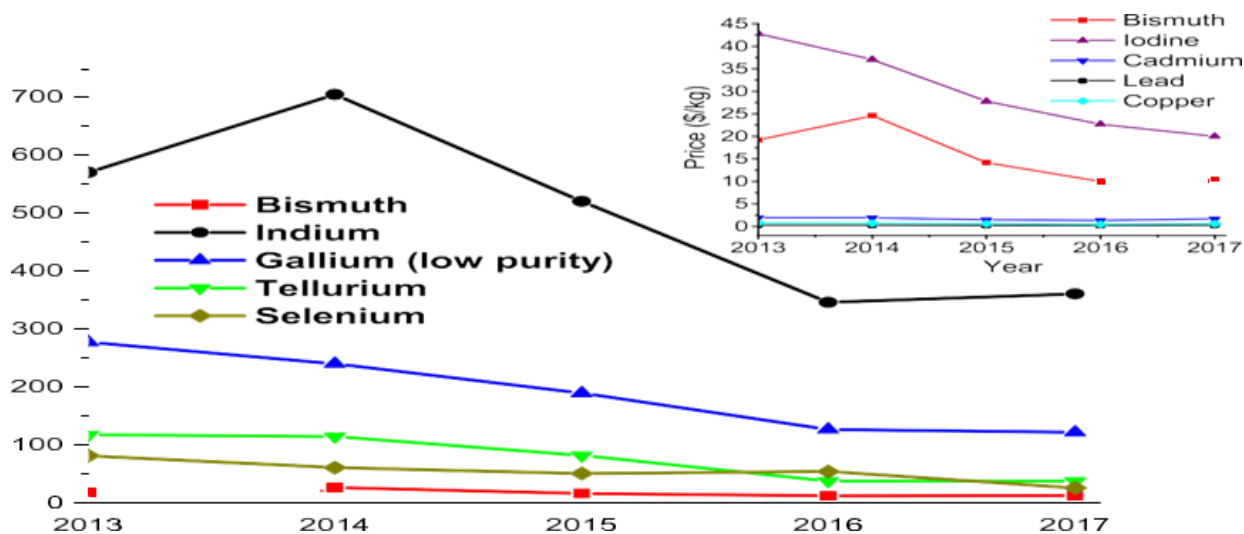


Figure (I.1) : Évolution du prix du bismuth par rapport à d'autres éléments pertinents pour le photovoltaïque. Figure principale : comparaison avec indium, gallium, tellure ou sélénium. Encadré : comparaison avec l'iode, le cadmium, le plomb et le cuivre. Données extraites de résumés des produits minéraux 2018 (<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>).

I.2. Pérovskites à base de bismuth et halogénures de bismuth

Les cellules solaires à pérovskite à base de plomb ont attiré une énorme attention en raison de leur augmentation rapide en efficacité, les cellules solaires $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ayant récemment atteint des rendements certifiés supérieurs à 22 %. Ces matériaux peuvent être traités en solution et présentent une variété de caractéristiques prometteuses, notamment : des coefficients d'absorption élevés, de grandes longueurs de diffusion porteuse de charge et une liaison aux excitons relativement faible énergies [13-14], plus proches des énergies de liaison rapportées pour les matières inorganiques (6–15 meV), que celles déclarés pour les cellules solaires organiques (0,5 eV ou plus) [15]. Pourtant, la commercialisation des cellules solaires à pérovskite de plomb est entravée par leur courte durée de vie et l'utilisation de plomb toxique [16]. Certains espèrent que ces limites pourront être surmontées en remplaçant le plomb par d'autres éléments comme l'étain [17], l'antimoine [18], ou le bismuth [11,16,19]. Analogues à base de bismuth pour conduire la pérovskite les matériaux photovoltaïques sont très prometteurs pour le développement futur, bien qu'ils aient été à peine exploré.

Les pérovskites de bismuth ont généralement la formule chimique $A_3Bi_2X_9$, où A est un cation monovalent (c.-à-d. Cs^+ ou $CH_3NH_3^+$) et X est un anion halogène (c.-à-d. Cl^- , Br^- , et/ou I^-). $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ et $Cs_3Bi_2I_9$ sont deux matériaux de pérovskite de bismuth qui ont été étudiés grâce à leurs similitudes à leurs homologues principaux au haut rendement $CH_3NH_3PbI_3$ et $CsPbI_3$, respectivement. La structure cristalline de $Cs_3Bi_2I_9$ a été initialement étudiée dans les années 1960 [20]. Près de 50 ans plus tard, Park *et al.* ont d'abord incorporé des matériaux de pérovskite de bismuth dans des cellules solaires, démontrant la conversion de puissance des rendements de 1,09 % pour $Cs_3Bi_2I_9$ et de 0,12 % pour $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ [21]. Ces gains d'efficacité modestes ont été attribués à des énergies élevées de liaison aux excitons (70-300 meV contre 8-20 meV pour le plomb pérovskites [22-24]), une recombinaison non radiative significative due à des états défectueux [25], couches d'extraction de charge non optimales et des bandes interdites élevées (2,1-2,2 eV). Malgré leur efficacité modeste, ces matériaux présentaient des coefficients d'absorption élevés et étaient beaucoup plus stables à l'air que leurs homologues en plomb.

La bonne stabilité des pérovskites de bismuth dans l'air sec et humide a depuis été démontrée à plusieurs reprises. Par exemple, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ a montré des performances photovoltaïques stables. Par exemple, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ a montré une performance photovoltaïque stable durant 10 semaines dans l'air ambiant [26] et 21 jours dans l'air avec une humidité moyenne de ~50% [27]. Dans une autre étude, la diffraction des rayons X de $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ après 25 jours dans l'air ambiant n'a montré presque aucun changement autre que la formation d'une fine couche d'oxydation protectrice qui empêche probablement une dégradation ultérieure (Fig. (I.2)) [28]. Ceci est en contraste frappant avec l'analogue principal, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$, qui s'est presque entièrement converti en PbI_2 au cours de la même période. De même, la pérovskite de bismuth ne présentait qu'un aspect visuel minimal, change après 26 jours, tandis que l'analogue principal est passé du brun foncé au jaune clair après 5 jours.

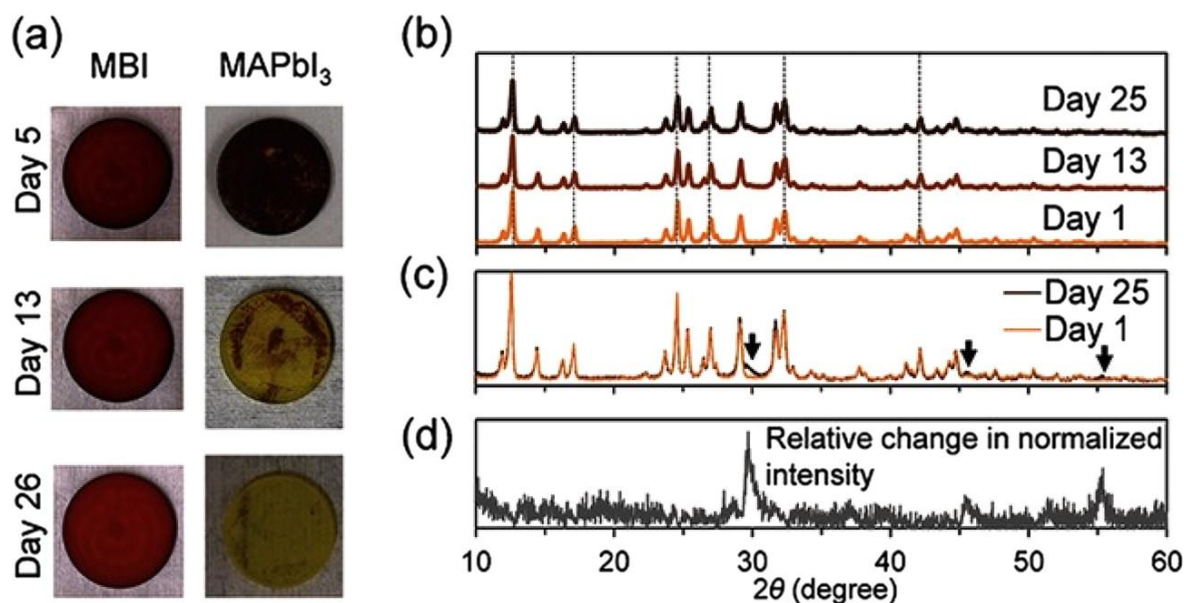


Figure (I.2) : a) Photographies de l'iodure de bismuth de méthyl ammonium (MBI) et de l'iodure de plomb de méthyl ammonium (MAPbI₃) au fil du temps dans l'air ambiant. [(b) et (c)] Modèles XRD normalisés de MBI au fil du temps avec l'exposition à l'air. d) Le changement relatif dans l'intensité normalisée des pics de diffraction de MBI (jour 25 vs jour 1).

Des recherches plus approfondies sur ces pérovskites et d'autres pérovskites de bismuth ont permis d'améliorer les propriétés des matériaux. En particulier, de nombreuses études ont tenté d'ajuster les bandes interdites du bismuth pérovskites puisque les pérovskites de bismuth non modifiées ont tendance à avoir des bandes interdites supérieures à 2 eV, ce qui est plus élevé que souhaitable pour des performances optimales des cellules solaires. Par exemple, une étude a démontré la capacité de régler la bande interdite de Cs₂AgBiBr₆ par des changements induits par la pression dans sa structure cristalline [29]. Autres ont montré que le dopage au soufre peut réduire la bande interdite de Cs₃Bi₂I₉ à une valeur beaucoup plus souhaitable de 1,45 eV [30-31].

Plusieurs groupes ont également amélioré la qualité du film et, par conséquent, les performances des cellules solaires de (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ en remplaçant les méthodes standard de traitement en solution par d'autres dépôts des méthodes qui se traduisent par des films plus lisses et plus compacts avec moins de trous d'épingle. Par exemple, Ran *et al.* ont utilisé une méthode en deux étapes qui combine l'évaporation et le revêtement de spin pour pousser la conversion de puissance efficacité des cellules solaires (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ à 0,39% [32]. Zhang *et al.* ont ensuite

utilisé un vide en deux étapes procédé de dépôt pour fabriquer $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ des cellules solaires avec une efficacité de conversion de puissance de 1,64 % (tension en circuit ouvert de 0,83 V, 3,0 mA/cm² courant de court-circuit et facteur de remplissage de 0,79) [33]. Les cellules solaires traitées sous vide présentaient des longueurs de diffusion porteuse de charge, des densités de piège et des coefficients d'absorption comparables à ceux de nombreux matériaux de pérovskite de plomb.

De même, de nouvelles techniques de dépôt ont permis d'améliorer la qualité du film $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et par conséquent, des gains d'efficacité plus élevés. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et ses précurseurs présentent une faible solubilité dans la plupart des solvants courants, ce qui donne des films poreux pleins de fissures et de trous d'épingle. Diméthylsulfoxyde (DMSO), sur d'autre part, s'est avéré être un bon solvant pour $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et ses précurseurs : AgBr, CsBr, et BiBr₃. Gruel *et al.* ont donc dissous les précurseurs dans le DMSO, chauffé la solution et enrobé de spinale sur un substrat chauffé [34]. Une étape de recuit ultérieure à 250 °C a été nécessaire pour compléter la formation de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et maximiser les performances des cellules solaires. Les meilleurs appareils présentaient des rendements de conversion de puissance approchant 2,5% et une tension en circuit ouvert de 1,06 V, la valeur la plus élevée signalé jusqu'à présent pour une pérovskite à base de bismuth. Dans une expérience ultérieure, Gao *et al.* ont démontré la possibilité de déposer des films lisses en dissolvant $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ dans du DMSO et en faisant tourner la solution en utilisant la méthode de chute anti-solvant avec l'isopropanol (IPA) comme anti-solvant [35]. Films déposés sans l'anti-solvant étaient rugueux et givrés en apparence, tandis que les films $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ déposés l'utilisation de la méthode de chute anti-solvant a été très lisse et a atteint des rendements allant jusqu'à 2,2% et tensions en circuit ouvert supérieures à un volt. Encore une fois, un traitement post-recuit à 250 °C était nécessaire pour produire des films cristallins de haute qualité.

Plusieurs halogénures de bismuth apparentés ont également été explorés en tant que matériaux photovoltaïques prometteurs. Par exemple, Kim *et al.* ont créé des films AgBi_2I_7 denses et sans sténopé en recouvrant l'argent et le bismuth précurseurs et recuit ultérieur. Le matériau stable à l'air résultant présentait une bande interdite de 1,87 eV et des rendements des cellules solaires allant jusqu'à 1,22 % [36]. Il a également été démontré que le tri iodure de bismuth (BiI_3) est stable à l'air, d'avoir une bande interdite de ~1,8 eV et de présenter des rendements allant jusqu'à 1,0 % [37-39].

Une distinction importante entre les absorbeurs de pérovskite et d'halogénures de bismuth et leurs homologues en plomb est la dimensionnalité de leurs réseaux octaédriques. La Figure (I.3) montre des illustrations de 0D, 1D, Réseaux octaédriques 2D et 3D et quelques exemples de pérovskites et d'halogénures de bismuth avec chaque type de réseau. La dimensionnalité du réseau octaédrique peut affecter les performances des cellules solaires en modifiant les propriétés pertinentes des matériaux. Bien qu'il existe des exceptions notables, les pérovskites de dimension inférieure sont généralement associées à des bandes interdites plus grandes, à des énergies de liaison d'excitons plus élevées, à des mobilités porteuses plus faibles, et une meilleure stabilité à l'humidité grâce à un confinement plus spatial [40-45].

La structure de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ contient un réseau 3D d'octaèdres PbI_6 qui partagent des coins dans les trois directions octaédriques [46]. Bi^{+3} ne peut pas remplacer directement le Pb^{+2} dans cette structure 3D-pérovskite en raison de sa charge plus élevée [47]. La neutralité de charge force la contrepartie bismuth $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ dans un structure 0D avec octaèdre de partage de $(\text{Bi}_2\text{I}_9)_3$ dimères séparés par $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ ions [48]. L'absence du réseau entre les dimères $(\text{Bi}_2\text{I}_9)_3$ a été blâmée pour la baisse des mobilités des transporteurs et une bande interdite plus grande de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ et $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [42]. Les pérovskites doubles, qui contiennent deux différents cations, offrent une voie pour former des pérovskites de bismuth de dimension supérieure [34,49]. Par exemple, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ dispose d'un réseau octaédrique 3D et a démontré des efficacités de conversion de puissance allant jusqu'à 2,43 %, comme nous l'avons vu précédemment.



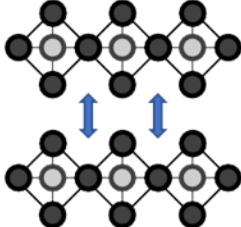
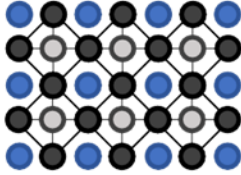
Network Dimensionality	Structure Illustration	Examples (Efficiency)
0D (No network)		Cs ₃ Bi ₂ I ₉ (1.09%) ²¹ (CH ₃ NH ₃) ₃ Bi ₂ I ₉ (1.64%) ³³ [HC-(NH ₂) ₂] ₃ Bi ₂ I ₉ (not reported) ⁴⁰
1D (Network over one axis)		C ₅ H ₆ NBiI ₄ (0.9%) ⁴¹
2D (Network over two axes)		K ₃ Bi ₂ I ₉ (not reported) ⁴² Cs ₃ Bi ₂ Br ₉ (not reported) ⁴³
3D (Network over three axes)		Cs ₂ AgBiBr ₆ (2.43%) ³⁴ AgBi ₂ I ₇ (1.22%) ³⁶

Figure (I.3) : Illustrations et exemples de certains absorbeurs de pérovskite et d'halogénure de bismuth avec octaédrique 0D, 1D, 2D et 3D réseau.

Bien que l'efficacité des pérovskites et des halogénures de bismuth soit actuellement modeste, leur stabilité démontrée dans l'air humide et leur évitement du plomb toxique encouragent des recherches plus approfondies. Comme beaucoup de ces matériaux n'ont pas encore fait l'objet d'études approfondies, il reste un espoir considérable que l'efficacité peut être considérablement améliorée.

I.3. Sulfure de bismuth (Bi₂S₃)

Bi₂S₃ est un semi-récepteur de type *n* [50], avec un coefficient d'absorption élevé (dans la gamme de 10⁵ cm⁻¹), et un début d'absorption dans l'infrarouge. Les écarts de bande signalés se situent dans la région adéquate pour le photovoltaïque et varient de 1,3 eV, par exemple en Bulk, à 1,7 eV, grâce aux effets de confinement quantique et/ou les variations de stœchiométrie [51-53].

Les premiers rapports démontrant l'utilisation de nano cristaux colloïdaux Bi₂S₃ (NC) comme matériau absorbant dans les cellules solaires à hétérojonction bicouche utilisé comme matériau de type *p* soit PbS points quantique qui avaient été exposés à des conditions ambiantes (QD)⁵³ ou à un polymère organique conducteur semblable à poly(3-hexylthiophène) (P3HT) [54].

Les deux études ont réussi à démontrer la contribution de Bi_2S_3 au photo courant en fabriquant des cellules solaires avec des QD PbS ultra-petits, avec un début d'absorption à 800 nm, ou P3HT, avec un début d'absorption à 700 nm. L'efficacité maximale obtenue, 1,61 % avec le PbS et 0,46 % avec le P3HT, était modeste mais prometteur pour un nouveau matériau. De plus, ces études ont déjà mis en évidence certains facteurs limitant l'efficacité, tels que le dopage élevé de la Films Bi_2S_3 , faible mobilité des électrons et recombinaison élevée, probablement en raison de l'électron de surface Pièges.

L'efficacité a été améliorée de près de 5 % en mélangeant des NC Bi_2S_3 et des QD PbS pour former un volume structure nano-hétérojonction [55]. Le mélange intime des semiconducteurs nanocristallins de type n et p favorise le transfert de porteur entre les matériaux, les séparant plus efficacement et réduisant la recombinaison. Tout cela se traduit par une durée de vie prolongée et une amélioration par trois du courant de court-circuit. De même, lorsque les NC Bi_2S_3 ont été mélangés avec P3HT, ou fonctionnalisés au thiolP3HT, une amélioration du courant de court-circuit a fourni une efficacité allant jusqu'à 1% [56-57]. Exploitant cette même idée, les performances ont été encore améliorées lorsque P3HT a été mélangé avec Bi_2S_3 au diodes Schottky pour fabriquer des cellules solaires hybrides à hétérojonction en Bulk. La nanostructure semi-conductrice-métal a augmenté la séparation des porteurs de charge lors de la photo génération et a donné une efficacité de 2 % [58].

Les modifications de la structure des cellules solaires ne sont pas la seule stratégie possible pour améliorer l'efficacité. Les changements dans la synthèse ont permis la production de nano cristaux Bi_2S_3 de différentes formes et tailles, de $14 \times$ nano tiges de 19 nm à des particules sphériques d'un diamètre de 2,6 nm ; leur performance en cellules solaires bicouches P3HT- Bi_2S_3 ont été étudiées [52]. L'efficacité des dispositifs fabriqués avec les nano cristaux plus petits était similaire à celle des structures bicouches analogues (0,43 %), 54% [54], mais ils ont montré une tension en circuit ouvert améliorée (COV), indiquant une recombinaison réduite, probablement en raison d'une meilleure passivation de surface et d'une réduction des pièges. Le ns^2 la seule paire de Bi^{+3} a tendance à être stéréo chimiquement active et à produire des produits de structures cristallines hautement anisotropes [59-60]. En effet, Bi_2S_3 cristallise dans le système orthorhombique où des chaînes étroitement connectées créent des couches qui sont reliées par de faibles forces de van der Waals qui s'empilent pour former la structure finale. Cette structure

asymétrique produit des directions préférentielles pour le transport électronique, amélioré le long de l'axe c [61].

Dans les exemples mentionnés ci-dessus, les nano cristaux sont orientés de manière aléatoire dans les films (Fig. (I.4)). Par conséquent, certains des NC seront correctement placés pour mener des accusations, tandis que d'autres ne le fera pas, ce qui limitera le transport de charge et l'efficacité de l'appareil. Compte tenu de cela, des stratégies pour créer des structures Bi_2S_3 1D alignées telles que des nano fils (NW) ou des nano rubans ont été développées [62-63]. Les NW Bi_2S_3 ont été cultivés verticalement sur un substrat revêtu de TiO_2 , et le spiro-OMeTAD a été utilisé comme une couche de transport de trou. Cette structure souffrait d'une recombinaison de charge inter faciale élevée. La structure noyau-coque $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$ a été développée et une efficacité de 2,5 % a été atteinte [62]. Dans une approche différente, les NW Bi_2S_3 ont été conçus pour former des réseaux percolés, où les nano fils interconnectés fournissent un chemin continu pour le transport d'électrons. Ces réseaux poreux ont été infiltrés avec P3HT, formant une hétérojonction en Bulk et atteignant une efficacité maximale de 3,3 % [63].






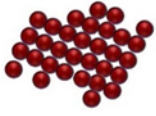
Material (crystalline structure)		Solar cell structure	Examples (Efficiency)
Bi ₂ S ₃ (orthorhombic)	Randomly oriented rods/nanowires 	Bilayer heterojunction	Bi ₂ S ₃ -PbS (1.61 %) ⁵³ Bi ₂ S ₃ -P3HT (0.46 – 0.6 %) ^{52,54}
		Bulk heterojunction	Bi ₂ S ₃ -PbS (5 %) ⁵⁵ Bi ₂ S ₃ -P3HT (1 %) ^{56,57} Bi ₂ S ₃ /Au-P3HT (2 %) ⁵⁸
	Interconnected or	Nanostructured bilayer or “Bulk heterojunction” (infiltration in a network)	Bi ₂ S ₃ /Ag ₂ S-spiro-OMeTAD (2.5 %) ⁶² Bi ₂ S ₃ -P3HT (3.3 %) ⁶³
CuBiS ₂ (orthorhombic)	Nanoparticles 	Dye in DSSCs	TiO ₂ /CuBiS ₂ -S _n ²⁻ /nS ²⁻ (0.62 %) ⁷¹
		Bilayer heterojunction	TiO ₂ -CuBiS ₂ -P3HT (0.68%) ⁷²
Cu ₃ BiS ₃ (orthorhombic)	Nanosheets  Large area thin film 	Dye in DSSCs	TiO ₂ nanorod array/Cu ₃ BiS ₃ -I ³⁻ (1.281 %) ⁷⁷
		Bilayer heterojunction	Cu ₃ BiS ₃ -CdS-ZnO (0.17 %) ⁷⁸
Cu ₄ Bi ₄ S ₉ (orthorhombic)	Nanoribbons 	Bilayer heterojunction	ZnO nanowires-In ₂ O ₃ -Cu ₄ Bi ₄ S ₉ (6.4 %) ⁸⁰ α-Fe ₂ O ₃ -Cu ₄ Bi ₄ S ₉ /r-GO (7 %) ⁸¹
AgBiS ₂ (Cubic)	Nanoparticles 	Dye in DSSCs	TiO ₂ nanorod array/AgBiS ₂ -I ³⁻ (0.95 %) ⁸⁶
		Bilayer heterojunction	ZnO-AgBiS ₂ -PTB7 (6.3 %) ⁸⁸ ZnO-AgBiS ₂ -P3HT (4.3 %) ⁸⁹ ZnO-AgBiS ₂ -spiro-OMeTAD (1.5 %) ⁹⁰

Figure (I.4) : Illustrations et exemples de certains sulfures à base de bismuth utilisés dans les différentes structures de cellules solaires.

I.4. Sulfures de bismuth de cuivre (CuBiS₂, Cu₃BiS₃ et Cu₄Bi₄S₉)

Malgré leur application potentielle dans de nombreux domaines différents, non seulement le photovoltaïque, le groupe des sulfures de cuivre-bismuth ont été à peine explorés. C’est assez surprenant, étant donné que tous les éléments sont abondants et non toxiques et que des matériaux analogues comme CuInS₂, le cuivre-antimoine et la famille cuivre-étain ont fait l’objet de plusieurs études [64-66].

Les sulfures ternaires de Cu-Bi peuvent présenter différentes stœchiométries et différentes propriétés. Les trois composés les plus étudiés CuBiS₂, Cu₃BiS₃ et Cu₄Bi₄S₉ cristallisent dans une structure orthorhombique et présentent des coefficients d’absorption élevés (10⁴–10⁵ cm⁻¹) et de

caractère de type *p*. Ces matériaux diffèrent dans leurs débuts d'absorption, et les bandes interdites signalées se situent entre 1,5 eV et 2,62 eV pour CuBiS₂, 1,2 eV et 1,84 eV pour Cu₃BiS₃, et 0,88–1,14 eV pour Cu₄Bi₄S₉ [64,67].

I.4.1. CuBiS₂

CuBiS₂ a été principalement étudié du point de vue théorique [68-70] ; il y a très peu de rapports démontrant l'utilisation de ce matériau dans les cellules solaires photovoltaïques (Fig. (I.4)). Dans une étude expérimentale, des nanoparticules de CuBiS₂ ont été déposées sur du TiO₂ à l'aide d'un dépôt chimique utilisé comme sensibilisant dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) avec une efficacité maximale de 0,62 % [71]. Plus récemment, CuBiS₂ a été utilisé comme matériau de type *p* dans des cellules solaires à hétérojonction plane, pris en sandwich entre le TiO₂ et le P3HT agissant respectivement comme des couches de blocage de trous et d'électrons. Un maximum d'efficacité de 0,68 % a été obtenue après dopage de la couche active CuBiS₂ avec du chlorure d'indium [72].

Selon les calculs théoriques, CuBiS₂ présente une bande interdite indirecte à 1,4-1,7 eV, cependant, la différence entre les énergies de bande interdite indirecte et directe n'est que de 0,1-0,3 eV en raison de la bande de conduction la plus basse (CB) ; par conséquent, la transition directe est toujours accessible, et en fait le matériau présente des coefficients d'absorption élevés (0,93–1,5 × 10⁵ cm⁻¹) [70,73]. Fait intéressant, le CuBiS₂ la densité des états indique que la formation de porteurs de trous impliquera l'oxydation de Cu(i)–Cu(ii). Cela peut avoir des implications pour le transport des trous dans CuBiS₂ et suggère que certaines carences en Cu peuvent être bénéfique, comme dans les matériaux photovoltaïques analogues tels que CZTS [69].

I.4.2. Cu₃BiS₃

Cu₃BiS₃ est intéressant car il contient des éléments non toxiques abondants et présente une conductivité de type *p*, coefficient d'absorption élevé (1×10⁵ cm⁻¹), et des intervalles expérimentaux signalés entre 1,2 eV et 1,84 eV [64,74]. Encore une fois, des études théoriques ont montré que le matériau présente une bande interdite indirecte fondamentale à 1,5–1,7 eV, mais l'écart direct est proche en énergie (1,6–1,8 eV), prometteur en tant qu'absorbeur solaire [75]. Les nano cristaux Cu₃BiS₃ ont été synthétisés et les nano cristaux correspondants le film de nano cristaux a montré une photo réponse claire dans les mesures I-V [76] ; cependant, il existe peu d'études déclarant son incorporation dans des dispositifs photovoltaïques.

Le premier rapport sur l'efficacité de Cu_3BiS_3 utilisait des nano feuilles, obtenues par un solo thermique, qui ont été utilisés comme sensibilisant sur les nano tiges de TiO_2 . L'efficacité de conversion d'énergie déclarée de la cellule solaire à couche mince $\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{TiO}_2$ était prometteuse de 1,281 % [77].

Plus récemment, un film mince Cu_3BiS_3 a été déposé par un procédé de revêtement en solution à base de diméthylsulfoxyde (DMSO) et recuit ultérieur dans une atmosphère d'azote. Une cellule solaire combinant la wittichenite en tant que matériau de type p et le CdS en tant que semiconducteur de type n ont été fabriqués, obtenant un rendement de conversion de puissance de 0,17 % [78]. Les auteurs attribuent le courant de court-circuit assez faible à un alignement inadéquat de la bande entre les deux semiconducteurs, ce qui indique que l'efficacité est améliorée on pourrait s'attendre à un matériau de type n plus approprié.

I.4.3. $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$

À ce jour, les rendements les plus élevés utilisant des sulfures de cuivre-bismuth ont été obtenus en utilisant $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ (Fig. (I.4)). Comme indiqué à la section précédente, la structure orthorhombique anisotrope peut être responsable de l'efficacité limitée. En effet, la plupart des études sur $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ se concentrent sur la préparation de structures 1D (nano rubans ou nanobelts) et leur incorporation dans les cellules solaires.

Des rendements de conversion élevés, supérieurs à 6%, ont été observés pour $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ lorsque des nano rubans obtenus par une méthode solo thermique ont été utilisés comme matériaux de type p combinés avec des oxydes de type n , comme In_2O_3 ou TiO_2 , et en utilisant In_2S_3 comme couche tampon [79]. Plus tard, l'efficacité a été augmentée à 6,4% en utilisant des nano fils ZnO de type n recouverts d'une couche tampon In_2O_3 et $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ comme absorbeur et couche de transport de trous [80]. Plus récemment, les rendements ont approché 7 % pour les hétérojonctions en Bulk de $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ et oxyde de graphène déposés sur une couche de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [81].

I.4.4. AgBiS_2

Contrairement à Bi_2S_3 et à la famille des sulfures de cuivre-bismuth, AgBiS_2 cristallise en structures cristallines hexagonales à basse température, et une structure pseudo-cubique de sel gemme à haute températures et sous forme de nano cristaux (Fig. (I.4)). Ce fait permet un transport omnidirectionnel possible de transporteurs [82]. Les rapports initiaux décrivaient l' AgBiS_2 comme un matériau de type n avec une bande interdite directe favorable entre 1,0 eV et 1,4 eV [83-84].

Comme première approche, les nano-cristaux AgBiS_2 ont été utilisés comme sensibilisant ou contre-électrode dans le colorant cellules solaires sensibilisées (DSSC). Les premières nanoparticules d' AgBiS_2 ont été synthétisées sur TiO_2 en utilisant un processus séquentiel de réaction d'adsorption de couche ionique (SILAR). Les cellules solaires à semiconducteurs à jonction liquide fabriquées avec la photo-anode ont montré un rendement de conversion de puissance de 0,53% sous le soleil, et de 0,76% à une intensité lumineuse réduite de 0,148 sous le soleil [85]. Plus récemment, une nano tige TiO_2 a été décoré avec des nano cristaux AgBiS_2 déposés électro-chimiquement, atteignant une efficacité maximale de 0,95% [86]. En utilisant une approche connexe, les nano cristaux AgBiS_2 ont été synthétisés par un solvo-therme et utilisé comme contre-électrode dans un électrolyte de polysulfure DSSC. L'efficacité globale de conversion de puissance était de 2,09 %, supérieure à celle du dispositif de référence utilisant du platine comme contre-électrode. (1.73%) [87].

Enfin, les nano cristaux AgBiS_2 ont été utilisés comme couche active dans les cellules solaires traitées en solution. L'effet du traitement des nano cristaux avec différents ligands a été étudié, en observant que le traitement avec l'iodure de tétra-méthyl-ammonium génère des films au comportement intrinsèque. Dans l'appareil optimisé (6,3 % efficacité certifiée), la couche AgBiS_2 a été prise en sandwich entre un transport d'électrons / blocage de trou substrat fabriqué à partir d'une fine couche de ZnO et d'un PTB7 ultramine de blocage d'électrons / transport de trous couche de polymère. La promesse d' AgBiS_2 en tant que matériau photovoltaïque sans plomb est soulignée par un courant de court-circuit de 22 mA/cm^2 , avec une couche active de seulement 35 nm d'épaisseur. De plus, tous les matériaux de la cellule solaire ne sont pas toxiques et, à l'exclusion de la couche ITO et des contacts métalliques, tous les couches sont traitées en solution dans des conditions ambiantes et à basse température [88].

Cette étude a déjà identifié certains des facteurs limitant les performances : l'extraction inefficace de supports à des intensités lumineuses plus élevées (en particulier pour les dispositifs de plus de 50 nm d'épaisseur), procédés de recombinaison assistés par piège, mauvais transport des porteurs et extraction incomplète avant recombinaison. Quelques possibilités des solutions pourraient être des améliorations dans la synthèse, une meilleure passivation des nano cristaux (ligand/surface), l'introduction de schémas de piégeage de la lumière ou la nano structuration de la couche active.

Dans une autre étude, les nano cristaux AgBiS_2 ont été obtenus en utilisant une synthèse améliorée à base d'amines route [89]. Les films fabriqués avec ces nano cristaux ont montré une mobilité de porteuse améliorée, porteuse réduite en concentration et photosensibilité améliorée, par rapport aux nano cristaux synthétisés avec de l'oléique acide. Cela nous a permis de fabriquer des cellules solaires avec des couches actives plus épaisses, ce qui nous a permis d'améliorer l'efficacité. En effet, l'épaisseur optimale d'une cellule solaire championne a été augmentée de 35 nm à 65 nm donnant une efficacité maximale de 4,3 % en utilisant le P3HT comme couche de transport de trous. Cette valeur se compare bien avec des valeurs précédemment rapportées de 3,9 % pour un dispositif de 35 nm d'épaisseur 88 et de 2,6 % pour un dispositif de 65 nm d'épaisseur fabriqué avec la synthèse de l'acide oléique.

Récemment, des films AgBiS_2 ont été fabriqués par pyrolyse par pulvérisation [90]. Dans le dispositif optimisé, une couche AgBiS_2 de 60 à 70 nm a été intégrée entre une couche de transport d'électrons ZnO et une couche MoO_3 modifiée en couche de transport de trou spiro-OMeTAD. Les appareils ont présenté une efficacité de conversion de puissance maximale de 1,5 % avec une ouverture de $0,16 \text{ cm}^2$ et 1,2 % pour une plus grande surface de 1 cm^2 . Encore une fois, des courants de court-circuit importants ont été observés (18 mA/cm^2). Lors de la fabrication d'appareils avec des couches actives plus épaisses que 70 nm, une amélioration de la tension en circuit ouvert et du facteur de champ a été observée mais un court-circuit courant a considérablement diminué. Fait intéressant, les cellules solaires n'ont montré aucune dégradation lorsqu'elles étaient stockées pour 1 mois en lumière diffusé dans des conditions ambiantes à environ 50% d'humidité relative et $24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Ces études soulignent le fait qu'avec d'autres travaux sur AgBiS_2 , les gains d'efficacité se rapprochent de ceux des contreparties toxiques pourraient être atteintes.

I.5. Orientations futures

Dans cette perspective de recherche, nous avons résumé certains des matériaux à base de bismuth qui pourrait servir d'alternatives aux matériaux les plus performants, mais très toxiques, utilisés dans la pérovskite ou cellules solaires à points quantiques. Ces matériaux répondent aux exigences d'être composés d'abondants et éléments non toxiques. De plus, ils présentent des propriétés adéquates pour le photovoltaïque comme coefficients d'absorption élevée et bandes interdites appropriées, ainsi que des caractéristiques attrayantes supplémentaires en termes de robustesse et la stabilité.

Apparemment, l'un des principaux facteurs limitants de ces matériaux à base de bismuth semble être l'anisotropie des structures cristallines, forcée par la présence du ns^2 paire solitaire. Cela indique deux des itinéraires pour améliorer l'efficacité. D'une part, profitez de l'anisotrope, de faible dimension en optimisant le transport des porteurs grâce à la croissance de structures correctement alignées et structures 1D connectées (nano tiges, nano fils, nano rubans, etc.). D'autre part, identifier plus de composés ternaires comme AgBiS_2 qui cristallisent dans des structures cristallines symétriques ou pérovskites qui forment des réseaux octaédriques de dimension supérieure. En ce sens, une étude expliquant la différence entre les structures cristallines pour les matériaux avec des cations alternatifs seraient extrêmement intéressantes, en particuliers, il pourrait prédire la structure cristalline de ces compositions.

De plus, ces matériaux ont étonnamment reçu peu d'attention. En conséquence, les stratégies qui ont fait leurs preuves dans des systèmes analogues, y compris l'alliage, le dopage, les traitements de surface avec des ligands, un alignement adéquat des semiconducteurs ou la formation d'hétérojonctions en Bulk, restent largement inexplorés [91-94]. Ces domaines présenteraient un intérêt pour de futures études et pourraient encore améliorer l'efficacité des dispositifs basés sur ces matériaux abondants et non toxiques.

Enfin, les matériaux à base de bismuth trouvent des applications dans d'autres dispositifs optoélectroniques tels que les photo-détecteurs [95-97], les processus photo-catalytiques tels que la production d'hydrogène par l'énergie solaire ou la dégradation lumineuse des polluants [98-100], autres dispositifs d'énergie propre comme les batteries ou les appareils thermoélectriques [82,101-104], et comme agents thérapeutiques (bio-imagerie + thérapie photo thermique) [105-107]. Tous ces domaines bénéficieront d'une meilleure compréhension et amélioration des propriétés des matériaux à base de bismuth.

I.6. L'énergie renouvelable

Les énergies renouvelables sont des formes finales d'énergie (électricité, chaleur ou carburant) obtenues à partir de sources renouvelables d'énergie. Contrairement aux sources d'énergie classiques, fossile ou nucléaire, les énergies renouvelables sont inépuisables à très long terme, car issues directement de phénomènes naturels liés au soleil, au vent, aux flux hydrauliques, à la chaleur naturelle de la terre, etc. Leur consommation ne limite pas leur utilisation future. En d'autres termes, elles se reconstituent plus rapidement qu'elles sont utilisées. Les énergies renouvelables reposent sur des flux, par opposition aux énergies classiques qui s'appuient sur des

stocks issus de gisements limités de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz) ou fissiles (uranium, plutonium, etc.) [108].

Parmi ces énergies il y a l'énergie solaire photovoltaïque qui provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein de matériaux semiconducteurs comme le silicium ou recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. C'est l'effet photovoltaïque. L'énergie est apportée par les photons (composants de la lumière), qui heurtent les électrons et les libèrent, induisant un courant électrique [109]. Alors comment on peut fonctionner cette effet ?

I.7. Comment fonctionnent l'effet photovoltaïque ?

Le fonctionnement est le suivant : les modules sont constitués de deux couches de semi-conducteur, une couche dopée n (chargées négativement) et une couche dopée p (chargées positivement). Ces deux couches de signes opposés créent un champ électrique, on parle de jonction PN (voir Fig. (I.5)). Lorsque le module absorbe les photons provenant du soleil, cela crée des paires électrons/trous dans le matériau, ou encore charges négatives/charges positives. Comme il est bien connu, les charges de signe opposé s'attirent. Les électrons vont donc aller vers la couche dopée p et les trous vont se déplacer jusqu'à la couche dopée n . Ce mouvement de charges engendre un courant électrique, qui est recueilli dans un circuit conducteur placé sous les cellules et qui relie l'ensemble des cellules d'un panneau.

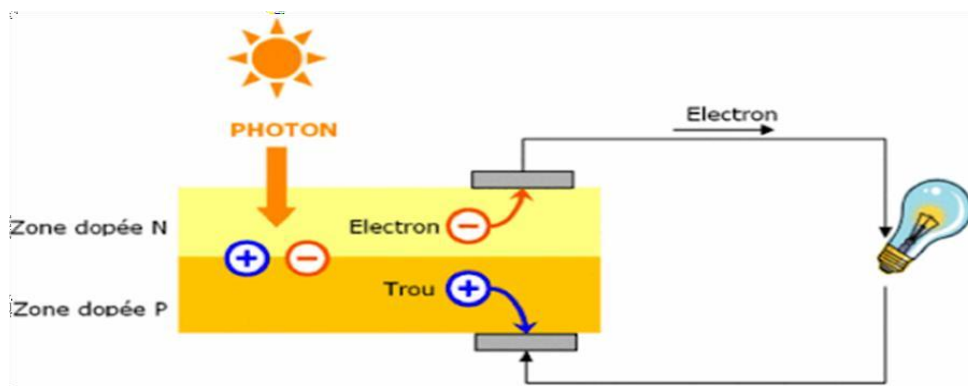


Figure (I.5) : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Les cellules photovoltaïques sont constituées d'un matériau dit « semiconducteur. Ce type de matériau se trouve à mi-chemin entre les isolants et les conducteurs. Sa conductivité électrique est donc moyenne mais suffisante pour permettre le passage d'un courant électrique et parmi ces matériaux il y a les matériaux à base bismuth.

I.8. Pourquoi les matériaux à base de bismuth ?

Les matériaux choisis pour l'application photovoltaïque doivent répondre à certains critères imposés par l'application visée, ils doivent avoir une bande interdite d'énergie adaptée au rayonnement solaire (1.1-1.8 eV), et un fort coefficient d'absorption optique ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) dans la gamme de spectre solaire, afin de présenter une grande efficacité de conversion d'énergie. Ainsi beaucoup de matériaux sont en voie d'émerger dans ce domaine, parmi ceux-ci nous citons les matériaux à base bismuth, ils présentent des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe et une idéal valeur de sa largeur. La mise au point de matériaux possédant les propriétés pré requises pour leurs utilisations comme des couches absorbantes dans des cellules solaires. Classées parmi les matériaux qui sont utilisées en photovoltaïque [110].

I.9. Propriétés des matériaux à base bismuth

I.9.1. Les propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. De nos jours, la grande majorité des dispositifs thermoélectriques existant concernant ces plages de température, deux familles de matériaux sont présentes. La première est basée sur les alliages de bismuth et d'antimoine pour des usages à basse température. La seconde inclut les alliages de tellure de bismuth et d'antimoine pour des applications autour de la température ambiante.

I.9.1.1. Les alliages de bismuth et d'antimoine, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Sont considérés comme des matériaux de type *n* ayant les meilleures performances autour de 80 K. Cependant l'usage de ces matériaux dans le développement des modules a été limité par la faiblesse des performances pour les matériaux de type *p* et la fragilité du type *n*, ces derniers étant principalement des monocristaux.

I.9.1.2. Composés à base de Bi_2Te_3

Ces matériaux et leurs dérivés sont connus depuis les années 1950. Ces matériaux offrent les meilleures performances et se sont ceux également utilisés dans la réalisation des modules commerciaux principalement pour des usages en refroidissement. Les matériaux de type n sont réalisés à partir de tellure de bismuth Bi_2Te_3 en substituant une partie du tellure par du sélénium pour obtenir un composé du type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Les matériaux de type p sont quant à eux obtenus sur la base du tellure d'antimoine en substituant une partie de l'antimoine par du bismuth, $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$, les matériaux de type p sont plus performants que ceux de type n pour cette famille. Cette catégorie de matériaux possède généralement un coefficient Seebeck élevé, une bonne conduction électronique et une conductivité thermique relativement basse qui procurent ainsi de bonnes performances. De plus, la température de fusion élevée de ces matériaux par rapport à la gamme d'utilisation en température limite les problèmes de stabilité [111].

Références :

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> for efficiency-chart.png (2219 × 1229) (2017); accessed 19 January 2018.
- [2] C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2072–2077.
- [3] P. C. K. Vesborg and T. F. Jaramillo, Addressing the terawatt challenge: Scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Adv.* 2 (2012) 7933.
- [4] M. Liu *et al.*, Hybrid organic-inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids, *Nat. Mater.* 16 (2017) 258–263.
- [5] E. M. Sanehira *et al.*, Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells, *Sci. Adv.* 3 (2017) 4204.
- [6] W. S. Yang *et al.*, Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells, *Science* 356 (2017) 1376–1379.
- [7] WHO, *Ten Chemicals of Major Public Health Concern* (WHO) (2016).
- [8] A. Babayigit, H.-G. Boyen, and B. Conings, Environment versus sustainable energy: The case of lead halide perovskitebased solar cells, *MRS Energy Sustainability* 5 E1 (2018).
- [9] J. L. DiMeglio and J. Rosenthal, Selective conversion of CO₂ to CO with high efficiency using an inexpensive bismuth-based electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8798–8801.
- [10] R. Mohan, Green bismuth, *Nat. Chem.* 2 (2010) 236.
- [11] A. M. Ganose, C. N. Savory, and D. O. Scanlon, Beyond methyl ammonium lead iodide: Prospects for the emergent field of *ns*² containing solar absorbers, *Chem. Commun.* 53 (2017) 20–44.
- [12] R. E. Brandt, V. Stevanovi, D. S. Ginley, and T. Buonassisi, Identifying defect-tolerant semiconductors with high minoritycarrier lifetimes: Beyond hybrid lead halide perovskites, *MRS Commun.* 5 (2015) 265–275.
- [13] M. A. Green, Y. Jiang, A. M. Soufiani, and A. Ho-Baillie, Optical properties of photovoltaic organic-inorganic lead halide perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4774–4785.
- [14] S. D. Stranks *et al.*, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science* 342 (2013) 341–344.
- [15] G. Han *et al.*, Towards high efficiency thin film solar cells, *Prog. Mater. Sci.* 87 (2017) 246–291.

- [16] M. Lyu, J. H. Yun, P. Chen, M. Hao, and L. Wang, Addressing toxicity of Lead: Progress and applications of low-toxic metal halide perovskites and their derivatives, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602512.
- [17] M. Konstantakou and T. Stergiopoulos, A critical review on tin halide perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11518–11549.
- [18] K. M. Boopathi *et al.*, Solution-processable antimony-based light-absorbing materials beyond lead halide perovskites, *J. Mater. Chem. A* 5, (2017) 20843–20850.
- [19] C. Zhang, L. Gao, S. Hayase, and T. Ma, Current advancements in material research and techniques focusing on lead-free perovskite solar cells, *Chem. Lett.* 46 (2017) 1276–1284.
- [20] O. Lindqvist, G. Johansson, F. Sandberg, and T. Norin, The crystal structure of cesium bismuth iodide, Cs₃Bi₂I₉, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2943–2952.
- [21] B. W. Park *et al.*, Bismuth based hybrid perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methyl ammonium or cesium) for solar cell application, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6806–6813.
- [22] Z. Yang *et al.*, Unraveling the exciton binding energy and the dielectric constant in single-crystal methyl ammonium lead triiodide perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1851–1855.
- [23] A. Miyata *et al.*, Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic inorganic tri-halide perovskites, *Nat. Phys.* 11 (2015) 582–587.
- [24] H.-H. Fang *et al.*, Photoexcitation dynamics in solution-processed formamidinium lead iodide perovskite thin films for solar cell applications, *Light: Sci. Appl.* 5 (2015) 16056.
- [25] B. Ghosh *et al.*, Poor photovoltaic performance of Cs₃Bi₂I₉: An insight through first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 17062–17067.
- [26] T. Singh, A. Kulkarni, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Effect of electron transporting layer on bismuth-based lead-free perovskite (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ for photovoltaic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 14542–14547.
- [27] M. Lyu *et al.*, Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A lead-free, air-stable and solution-processable light absorber beyond organolead perovskites, *Nano Res.* 9 (2016) 692–702.
- [28] R. L. Z. Hoyer *et al.*, Methyl ammonium bismuth iodide as a lead-free, stable hybrid organic-inorganic solar absorber, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 2605–2610.
- [29] Q. Li *et al.*, High pressure band gap engineering in lead-free Cs₂AgBiBr₆ double perovskite, *Angew. Chem., Int. Ed.* 56 (2017) 15969–15973.

- [30] M. Vigneshwaran *et al.*, Facile synthesis and characterization of sulfur doped low bandgap bismuth based perovskites by soluble precursor route, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6436–6440.
- [31] K.-H. Hong, J. Kim, L. Debbichi, H. Kim, and S. H. Im, Band gap engineering of Cs₃Bi₂I₉ perovskites with trivalent atoms using a dual metal cation, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 969–974.
- [32] C. Ran *et al.*, Construction of compact methyl ammonium bismuth iodide film promoting lead-free inverted planar heterojunction organohalide solar cells with open-circuit voltage over 0.8 V, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 394–400.
- [33] Z. Zhang *et al.*, High-quality (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ film-based solar cells: Pushing efficiency up to 1.64%, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 4300–4307.
- [34] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, and T. Bein, Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 19972–19981.
- [35] W. Gao *et al.*, High quality Cs₂AgBiBr₆ double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2% efficiency, *Chem Phys Chem* (published online, 2018).
- [36] Y. Kim *et al.*, Pure cubic-phase hybrid iodobismuthates AgBi₂I₇ for thin-film photovoltaics, *Angew. Chem., Int. Ed.* 55 (2016) 9586–9590.
- [37] A. J. Lehner *et al.*, Electronic structure and photovoltaic application of BiI₃, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 131109.
- [38] R. E. Brandt *et al.*, Investigation of bismuth triiodide (BiI₃) for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4297–4302.
- [39] U. H. Hamdeh *et al.*, Solution-processed BiI₃ thin films for photovoltaic applications: Improved carrier collection via solvent annealing, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6567–6574.
- [40] X. Huang, S. Huang, P. Biswas, and R. Mishra, Band gap insensitivity to large chemical pressures in ternary bismuth iodides for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 28924–28932.
- [41] T. Li *et al.*, “Lead-free pseudo-three-dimensional organic–inorganic iodobismuthates for photovoltaic applications, *Sustainable Energy Fuels* 1 (2017) 308–316.
- [42] A. J. Lehner *et al.*, “Crystal and electronic structures of complex bismuth iodides A₃Bi₂I₉ (A = K, Rb, Cs) related to perovskite: Aiding the rational design of photovoltaics, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7137–7148.

- [43] C. W. M. Timmermans, S. O. Cholakh, R. L. van der Woude, and G. Blasse, Some optical and electrical measurements on Cs₃Bi₂Br₉ single crystals, *Phys. Status Solidi B* 115 (1983) 267–271.
- [44] M. I. Saidaminov, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, Low-dimensional-networked metal halide perovskites: The next big thing, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 889–896.
- [45] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, and H. I. A. Karunadasa, Layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 11232–11235.
- [46] J. H. Lee, J. H. Lee, E. H. Kong, and H. M. Jang, The nature of hydrogen-bonding interaction in the prototypic hybrid halide perovskite, tetragonal CH₃NH₃PbI₃, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–12.
- [47] S. Sun *et al.*, Synthesis, crystal structure, and properties of a perovskite-related bismuth phase, (NH₄)₃Bi₂I₉, *APL Mater.* 4 (2016) 031101.
- [48] K. Eckhardt *et al.*, Crystallographic insights into (CH₃NH₃)₃(Bi₂I₉): A new lead-free hybrid organic–inorganic material as a potential absorber for photovoltaics, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3058–3060.
- [49] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, and P. M. Woodward, Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): New visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1348–1354.
- [50] G. Konstantatos, L. Levina, J. Tang, and E. H. Sargent, Sensitive solution-processed Bi₂S₃ nanocrystalline photodetectors, *Nano Lett.* 8 (2008) 4002–4006.
- [51] L. Cademartiri *et al.*, Large-scale synthesis of ultrathin Bi₂S₃ necklace nanowires, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 3814–3817.
- [52] M. Bernechea, Y. Cao, and G. Konstantatos, Size and bandgap tunability in Bi₂S₃ colloidal nanocrystals and its effect in solution processed solar cells, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 20642–20648.
- [53] A. K. Rath, M. Bernechea, L. Martinez, and G. Konstantatos, Solution-processed heterojunction solar cells based on p-type PbS quantum dots and n-type Bi₂S₃ nanocrystals, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3712–3717.
- [54] L. Martinez, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, and G. Konstantatos, Near IR-sensitive, non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi₂S₃ as the electron acceptor, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1029–1035.

- [55] A. K. Rath *et al.*, Solution-processed inorganic bulk nano-heterojunctions and their application to solar cells, *Nat. Photonics* 6 (2012) 529–534.
- [56] L. Martinez *et al.*, Hybrid solution-processed bulk heterojunction solar cells based on bismuth sulfide nanocrystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5482–5487.
- [57] L. Martinez *et al.*, Improved electronic coupling in hybrid organic–inorganic nanocomposites employing thiolfunctionalized P3HT and bismuth sulfide, *Nanoscale* 6 (2014) 10018.
- [58] S. K. Saha and A. J. Pal, Schottky diodes between Bi₂S₃ nanorods and metal nanoparticles in a polymer matrix as hybrid bulk-heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 014503.
- [59] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, and G. W. Watson, Stereochemistry of post-transition metal oxides: Revision of the classical lone pair model, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4455.
- [60] L. A. Olsen, J. Lopez-Solano, A. Garcia, T. Balic-Uvic, and E. Makovicky, Dependence of the lone pair of bismuth on coordination environment and pressure: An ab initio study on Cu₄Bi₅S₁₀ and Bi₂S₃, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2133–2143.
- [61] H. Bao *et al.*, Synthesis of a highly ordered single-crystalline Bi₂S₃ nanowire array and its metal/semiconductor/metal back-to-back Schottky diode, *Small* 4 (2008) 1125–1129.
- [62] Y. Cao *et al.*, Solution processed bismuth sulfide nanowire array core/silver sulfide shell solar cells, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3700–3706.
- [63] L. Whittaker-Brooks *et al.*, Bi₂S₃ nanowire networks as electron acceptor layers in solution-processed hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 2686–2692.
- [64] C. Coughlan *et al.*, Compound copper chalcogenide nanocrystals, *Chem. Rev.* 117 (2017) 5865–6109.
- [65] H. Fu, Environment-friendly and earth-abundant colloidal chalcogenide nanocrystals for photovoltaic applications, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 414–445.
- [66] A. Zakutayev, Brief review of emerging photovoltaic absorbers, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 4 (2017) 8–15.
- [67] S. G. Deshmukh and V. Kheraj, A comprehensive review on synthesis and characterizations of Cu₃Bi₃S₃ thin films for solar photovoltaics, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2 (2017) 15.
- [68] D. J. Temple, A. B. Kehoe, J. P. Allen, G. W. Watson, and D. O. Scanlon, Geometry, electronic structure, and bonding in CuMCh₂ (M = Sb, Bi; Ch = S, Se): Alternative solar cell absorber materials, *J. Phys. Chem. C* 116, (2012) 7334–7340.

- [69] J. T. R. Dufton *et al.*, Structural and electronic properties of CuSbS₂ and CuBiS₂: Potential absorber materials for thin-film solar cells, *Chem. Phys.* 14 (2012) 7229.
- [70] M. Kumar and C. Persson, CuSbS₂ and CuBiS₂ as potential absorber materials for thin-film solar cells, *J. Renewable Sustainable Energy* 5 (2013) 031616.
- [71] N. Suriyawong, B. Aragaw, J. B. Shi, and M. W. Lee, Ternary CuBiS₂ nanoparticles as a sensitizer for quantum dot solar cells, *J. Colloid Interface Sci.* 473 (2016) 60–65.
- [72] J.-J. Wang, M. Z. Akgul, Y. Bi, S. Christodoulou, and G. Konstantatos, Low-temperature colloidal synthesis of CuBiS₂ nanocrystals for optoelectronic devices, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 24621–24625.
- [73] M. Kumar and C. Persson, Cu(Sb,Bi)(S,Se)₂ as indium-free absorber material with high optical efficiency, *Energy Procedia* 44 (2014) 176–183.
- [74] N. J. Gerein and J. A. Haber, One-step synthesis and optical and electrical properties of thin film Cu₃BiS₃ for use as a solar absorber in photovoltaic devices, *Chem. Mater.* 18 (2006) , 6297–6302.
- [75] M. Kumar and C. Persson, Cu₃BiS₃ as a potential photovoltaic absorber with high optical efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 062109.
- [76] C. Yan *et al.*, Colloidal synthesis and characterizations of wittichenite copper bismuth sulphide nanocrystals, *Nanoscale* 5 (2013) 1789.
- [77] J. Yin and J. Jia, Synthesis of Cu₃BiS₃ nanosheet films on TiO₂ nanorod arrays by a solvothermal route and their photoelectrochemical characteristics, *Cryst Eng Comm* 16 (2014) 2795.
- [78] J. Li *et al.*, One-step synthesis of Cu₃BiS₃ thin films by a dimethyl sulfoxide (DMSO)-based solution coating process for solar cell application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 174 (2018) 593–598.
- [79] X. Liu, H. Zheng, J. Zhang, Y. Xiao, and Z. Wang, Photoelectric properties and charge dynamics for a set of solid state solar cells with Cu₄Bi₄S₉ as the absorber layer, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10703.
- [80] X. Liu, S. Wang, J. Zhang, J. Zhang, and Y. Gu, Photoelectric properties and charge dynamics in ZnO nanowires/Cu₄Bi₄S₉ and ZnO nanowires/In₂O₃/Cu₄Bi₄S₉ heterostructures,” *J. Appl. Phys.* 116, 245101 (2014).

- [81] S. Wang, X. Y. Liu, and Y. Z. Gu, Excellent photoelectric properties and charge dynamics of two types of bulk heterojunction solar cells, *Mater. Lett.* 166 (2016) 251–254.
- [82] S. N. Guin and K. Biswas, Cation disorder and bond anharmonicity optimize the thermoelectric properties in kinetically stabilized rocksalt AgBiS₂ nanocrystals, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3225–3231.
- [83] B. Pejova, D. Nesheva, Z. Aneva, and A. Petrova, Photoconductivity and relaxation dynamics in sonochemically synthesized assemblies of AgBiS₂ quantum dots, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 37–46.
- [84] B. Pejova, I. Grozdanov, D. Nesheva, and A. Petrova, Size-dependent properties of sonochemically synthesized three-dimensional arrays of close-packed semiconducting AgBiS₂ quantum dots, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2551–2565.
- [85] P. C. Huang, W. C. Yang, and M.W. Lee, AgBiS₂ semiconductor-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 18308–18314.
- [86] S. Zhou *et al.*, Preparation and photovoltaic properties of ternary AgBiS₂ quantum dots sensitized TiO₂ nanorods photoanodes by electrochemical atomic layer deposition, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) D63–D67.
- [87] N. Liang *et al.*, Homogenously hexagonal prismatic AgBiS₂ nanocrystals: controlled synthesis and application in quantum dot-sensitized solar cells, *Cryst Eng Comm* 17 (2015) 1902–1905.
- [88] M. Bernechea *et al.*, Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS₂ nanocrystals, *Nat. Photonics* 10 (2016) 521–525.
- [89] L. Hu *et al.*, Enhanced optoelectronic performance in AgBiS₂ nanocrystals from an improved amine-based synthesis route, *J. Mater. Chem. C* 6, 731–737 (2018).
- [90] N. Pai *et al.*, Spray deposition of AgBiS₂ and Cu₃BiS₃ thin films for photovoltaic applications, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 2483–2494.
- [91] G. H. Carey *et al.*, Colloidal quantum dot solar cells, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12732–12763.
- [92] F. Liu *et al.*, Colloidal synthesis of air-stable alloyed CsSn_{1-x}Pb_xI₃ perovskite nanocrystals for use in solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 16708.
- [93] M. Yuan, M. Liu, and E. H. Sargent, Colloidal quantum dot solids for solution-processed solar cells, *Nat. Energy* 1 (2016) 16016.

- [94] C. R. Kagan and C. B. Murray, Charge transport in strongly coupled quantum dot solids, *Nat. Nano technol.* 10 (2015) 1013–1026.
- [95] J. Chao *et al.*, Large-scale synthesis of Bi₂S₃ nano rods and nano flowers for flexible near-infrared laser detectors and visible light photodetectors, *Mater. Res. Bull.* 98 (2018) 194–199.
- [96] W. Huang *et al.*, Facile fabrication and characterization of two-dimensional bismuth (III) sulfide nano sheets for high performance photodetector applications under ambient conditions, *Nanoscale* 10 (2018) 2404–2412.
- [97] H. Yu *et al.*, “Scalable colloidal synthesis of uniform Bi₂S₃ nano rods as sensitive materials for visible-light photodetectors, *Cryst. Eng. Comm.* 19 (2017) 727–733.
- [98] A. Sarkar *et al.*, Enhanced photocatalytic performance of morphologically tuned Bi₂S₃ NPs in the degradation of organic pollutants under visible light irradiation, *J. Colloid Interface Sci.* 483, (2016) 49–59.
- [99] X. Meng and Z. Zhang, Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 423 (2016) 533–549.
- [100] H. Abdullah and D.-H. Kuo, Photocatalytic performance of Ag and CuBiS₂ nanoparticle-coated SiO₂@TiO₂ composite sphere under visible and ultraviolet light irradiation for azo dye degradation with the assistance of numerous nano p–n diodes, *J. Phys. Chem. C* 119, (2015) 13632–13641.
- [101] J. Ni *et al.*, Strongly coupled Bi₂S₃@CNT hybrids for robust lithium storage, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400798.
- [102] G. Nie, X. Lu, J. Lei, L. Yang, and C. Wang, Facile and controlled synthesis of bismuth sulfide nanorods-reduced graphene oxide composites with enhanced supercapacitor performance, *Electrochim. Acta* 154 (2015) 24–30.
- [103] W. Yang, H. Wang, T. Liu, and L. Gao, A Bi₂S₃@CNT nanocomposite as anode material for sodium ion batteries, *Mater. Lett.* 167 (2016) 102–105.
- [104] K. Biswas, L. D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, Tellurium-free thermoelectric: The anisotropic n-type semiconductor Bi₂S₃, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 634–638.
- [105] Y. Cheng *et al.*, Deep-level defect enhanced photothermal performance of bismuth sulfide–gold heterojunction nanorods for photothermal therapy of cancer guided by computed tomography imaging, *Angew. Chem., Int. Ed.* 57 (2018) 246–251.

- [106] Y. Yang *et al.*, Hydrophilic Cu₃BiS₃ nanoparticles for computed tomography imaging and photothermal therapy, *Part. Part. Syst. Charact.* 32, 668–679 (2015).
- [107] Z. Li *et al.*, Untrasmall Bi₂S₃ nanodots for in vivo X-ray CT imaging-guided photothermal therapy of cancer, *RSC Adv.* 7 (2017) 29672–29678.
- [108] <https://cain-info/revue-courier>.
- [109] C. Fabien, *Les énergies renouvelables*, (7-8) (N° 2252/2253) (2015) 5-72.
- [110] R. Bude, Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructures (*Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay*), (2018).
- [111] N. Selmane, Etude Expérimentale des Couches Minces de Trisulfure de Bismuth : Etude des propriétés structurales des couches minces de Bi₂S₃ élaborées par la technique de dépôt par bain chimique CBD. (*Éditions universitaires européennes*), (2018).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (structurales, magnétiques...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

II.2. L'équation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Tel que :

- E est l'énergie de l'état fondamental du cristal.

- $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (\text{II-2})$$

($\vec{r}_{N_e} = 1 \dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons

($\vec{R}_{N_\alpha} = 1 \dots N_\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre des atomes dans le système.

- H est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N} \quad (\text{II-3})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , U_{e-e} , U_{N-N} , U_{e-N} correspondent respectivement à :

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \text{ est l'énergie cinétique des électrons (} m \text{ : la masse de l'électron) } \quad (\text{II-4})$$

$$T_N = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \text{ est l'énergie cinétique des noyaux (} M_{\alpha} \text{ la masse du noyau) } \quad (\text{II-5})$$

$$U_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} : \text{ est l'énergie d'interaction des électrons deux par deux. } \quad (\text{II-6})$$

$$U_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} : \text{ est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux (} z_{\alpha} \text{ et } z_{\beta} \text{ } \quad (\text{II-7})$$

sont les nombres atomiques des noyaux α et β).

$$U_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} : \text{ est l'énergie d'interaction noyaux – électrons. } \quad (\text{II-8})$$

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

$$(T_e + T_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}}) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}}) \quad (\text{II-9})$$

L'équation de Schrödinger (II-1) contient $3(Z+1) N_{\alpha}$ variables, N_{α} étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1 cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [2] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [3].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5]. Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{e-N} \quad (\text{II-10})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

U_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

U_{e-N} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-11})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=0}^{N_e} \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II-12})$$

Où \vec{R}_α^0 décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ crée par des noyaux fixes.

L'équation (II-12) obtenue décrit un problème à N corps dont la résolution ne peut être qu'approximative. Une approche qui a eu du succès a été la réduction de l'équation (II-12) à un problème à un seul corps, comme le montre l'approximation de **Hartree-Fock** [6,7].

II.4. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et les noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II-13})$$

Avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-14})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II-15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-16})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \Pi \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II-17})$$

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-18})$$

Avec

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Le système d'équation (II-17) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [8], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) & \Psi_2(\vec{r}_{Ne}) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-20})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation

Cette approximation à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électron comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10] à la fin des années 30. Ils stipulent que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [11] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II-21})$$

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998). Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ :

$$E = E(\rho) \quad (\text{II-23})$$

II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.5.1.1. Le premier théorème

Hohenberg et Kohn [12] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-24})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-25})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $E[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-26})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $E[\rho(r)]$.

II.5.1.2. Le seconde théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. C'est-à-dire que pour la densité ρ , N -représentable et V -représentable, on a :

$$E_0 \langle E[\rho] \rangle \quad (\text{II-27})$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle d'énergie :

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0 \quad (\text{II-28})$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un Lagrangien avec comme restriction la N -représentabilité de la densité (II-22) :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad (\text{II-29})$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation du Lagrangien (II-29) implique :

$$\frac{\partial}{\partial \rho(r)} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{II-30})$$

Comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme :

$$\partial F = \int \frac{\partial F}{\partial f(x)} \partial f(x) dx \quad (\text{II-31})$$

On peut ainsi réécrire (II-30) comme :

$$\int \left\{ \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} - \mu \right\} \partial \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-32})$$

Cette dernière formule est nommée équation fondamentale de la DFT, et implique que :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-33})$$

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [13] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-34})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de **Hartree** donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{II-35})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-36})$$

Alors les équations de **Kohn-Sham (K-S)** s'écrivent sous la forme :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-37})$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons est donnée par l'équation suivante

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-38})$$

II.5. 3. Solution de l'équation de Kohn-Sham

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-39})$$

$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II-40})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II-41})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II-42})$$

H : Représente la matrice Hamiltonienne.

S_{ij} : La matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [14].

II.6. L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit [15] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II-43})$$

Dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-44})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{II-45})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [16] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II-46})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [17]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [18].

En utilisant la LDA (II-43) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_c(\rho)dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [19, 20], ainsi que ceux de Moruzzi *et al.* (1978) [21].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [22] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{en}(r) + V_H(r) + V_{X_\alpha}^{LDA}(r) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-47})$$

Avec le potentiel local V_{X_α} :

$$V_{X_\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-48})$$

Dans l'équation (II-48), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [23]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{1}{3}} dr \quad (\text{II-49})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-48).

II.7. L'approximation modifiée de Becke et Johnson mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [24] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que La LDA [13].

Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [25], sous la forme suivante

$$V_{X_\sigma}^{mbj}(r) = C V_{X_\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma}} \quad (\text{II-50})$$

Avec :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{La densité électronique.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$V_{X\sigma}^{mbj}(r)$: Le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $C = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [25]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$. La forme proposée pour C est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-51})$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

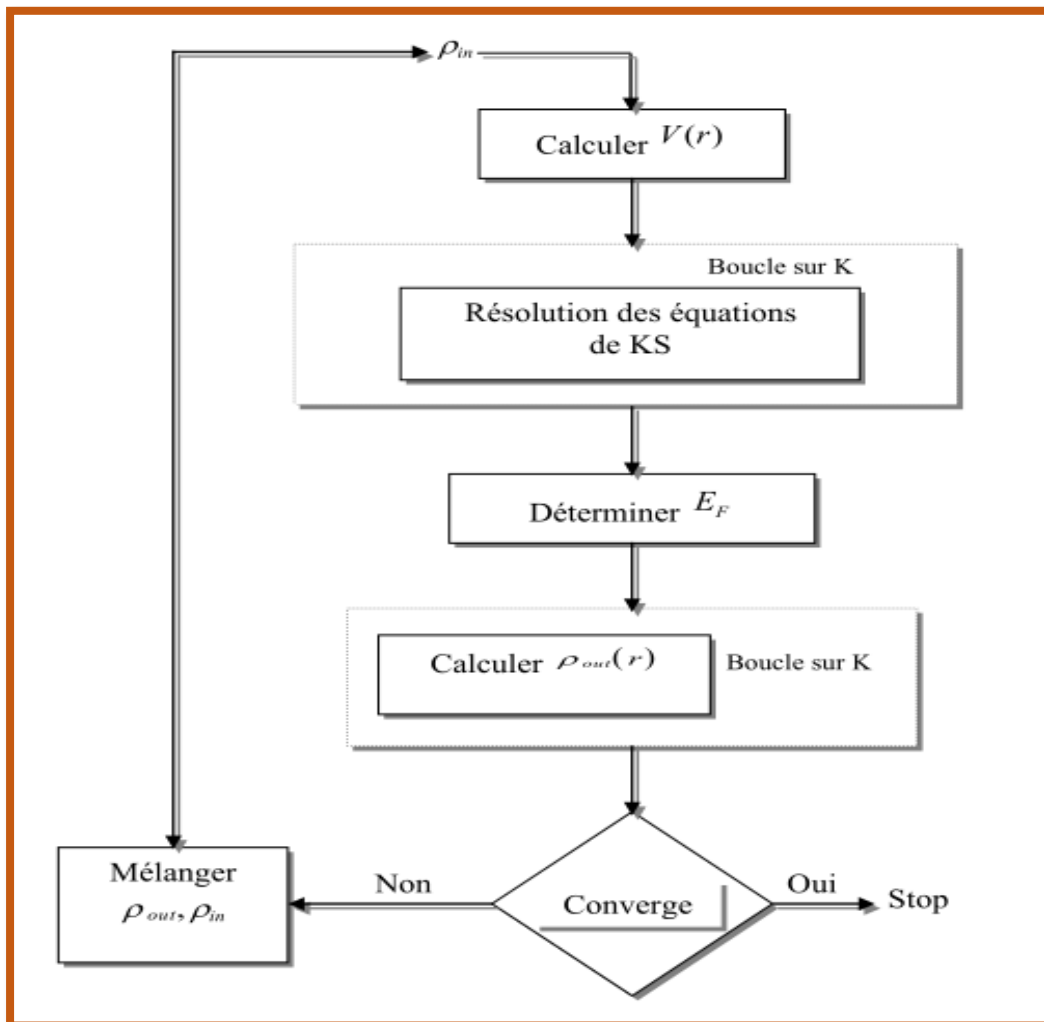


Figure (II.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

Références :

- [1] C. Kittel. 5^e édition Dunod, (1996).
- [2] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press, Oxford*, (1989).
- [3] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.
- [4] Frank Jensen, 2nd ed, Wiley (2007).
- [5] J. M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [6] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [7] V. Fock. *Z. Phys* 62 (1930) 795.
- [8] I. Hernández Calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [9] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [10] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928) 140.
- [11] R. G. Parr, W. Yang, (*Oxford Science Publication*), (1989).
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [14] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium)* (2002).
- [15] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [16] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [17] D. M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [18] L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [19] A. Zunger, A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2901.
- [20] A. Zunger, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 4716.
- [21] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, *Pergamon, New York* (1978).
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [23] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2466.
- [24] F. Tran, P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102 (2009) 226401
- [25] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des propriétés des solides et leurs points communs est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui serait présentée dans les paragraphes suivantes.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1-3]. En 1937, il introduisait les ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. Cette méthode (APW) consiste à découpler le cristal en deux régions :

- ▶ Des sphères appelées sphère Muffin-Tin, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ▶ Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse et varie très lentement.

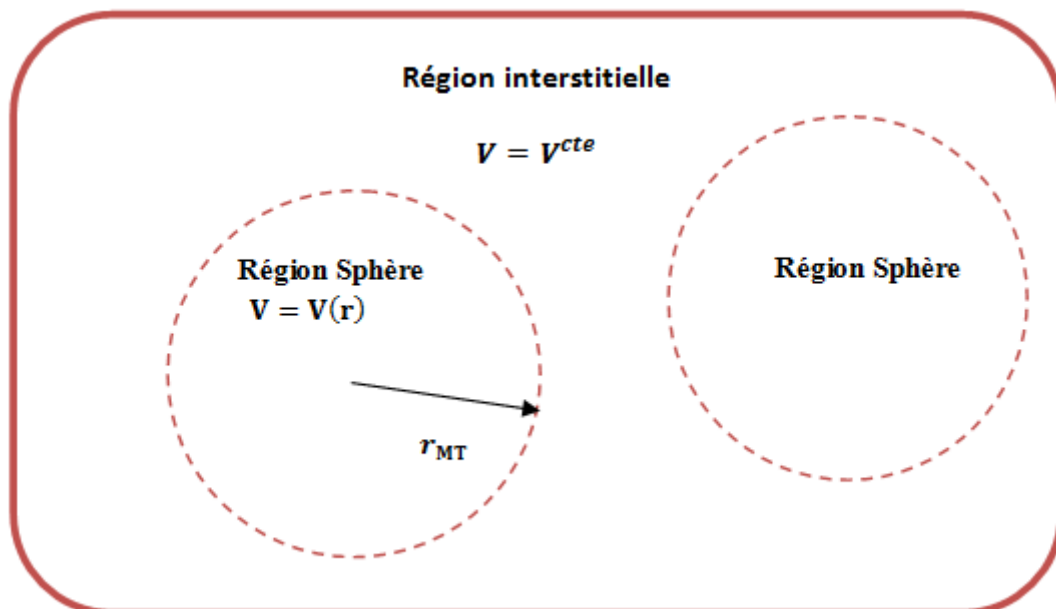


Figure (III.1) : Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, région « Muffin-Tin », région interstitielle.

Les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure (III.1)).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où

r_0 : est le rayon de la sphère MT

Ω : est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{III-3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III-3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [6].

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III-4})$$

J_l : La fonction de *Bessel* et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon. Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III-3) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [7], ainsi que celui de Koelling et Abrman [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

III.3. Principe de La méthode FP-LAPW

Dans cette méthode, Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [7] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [9] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{III-7})$$

Avec : $O\left((E - E_l)^2\right)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O\left((E - E_l)^2\right)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O\left((E - E_l)^4\right)$ [7]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O\left((E - E_l)^2\right)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O\left((E - E_l)^4\right)$ ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales pour chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état du cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

III.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [10-11], et les métaux de transition [12-13]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours :

- ✓ Soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples (Figure (III.2)).
- ✓ Soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

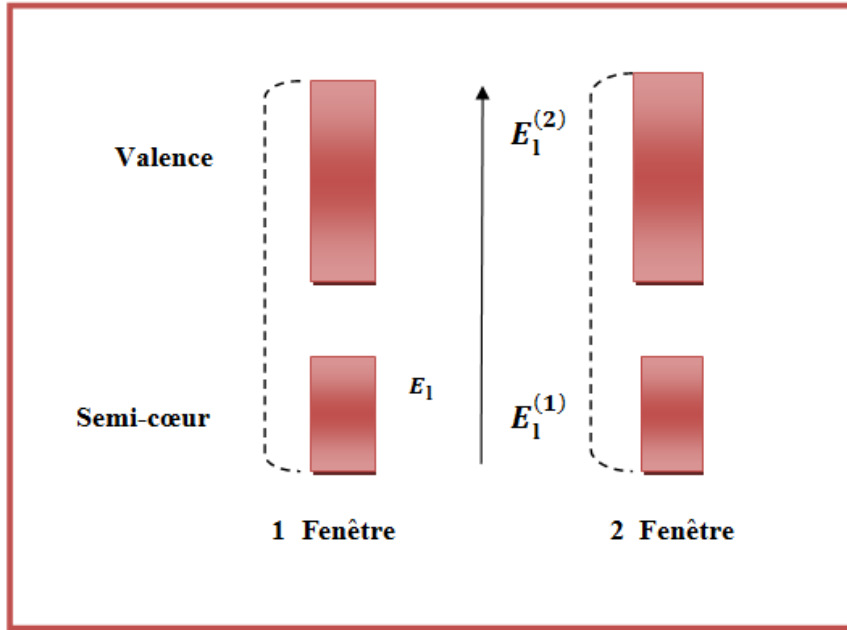


Figure (III.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

III.5.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode FP-LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [14] a donné des orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{M.T} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \end{cases} \quad (III-8)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode FP-LAPW est l'origine du succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes les deux une limitation importante.

III.5.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [15-16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW+lo) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode APW, c'est moins que dans la méthode LAPW+LO. On utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

III.5.3. Le code WIEN2k

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k utilise la méthode full-potential linearized augmented plane-wave and local-orbitals [FP-(L)APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [17]. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, et WIEN2K [18].

L'utilisation et le déroulement des différents programmes de WIEN2K sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III.3). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

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

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

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

KGEM : Il génère une maille *k* dans la zone de Brillouin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Alors en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme **LAPW0**), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (**LAPW1**). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de *Fermi* (**LAPW2**), ainsi que la densité de charge des états du cœur (**LCORE**). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme **MIXER** qui va réunir les densités de charge pour les électrons du cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, **LAPW1**, **LAPW2** et **LCORE** sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Fig. II.3 résume le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états du cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de -6 à -8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{M,T}^{min} \times K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (*I*) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{M,T}^{min} \times K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de *Brillouin* avec un nombre de vecteurs de *Bloch* assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States (*DOS*)), la structure de bandes, . . .

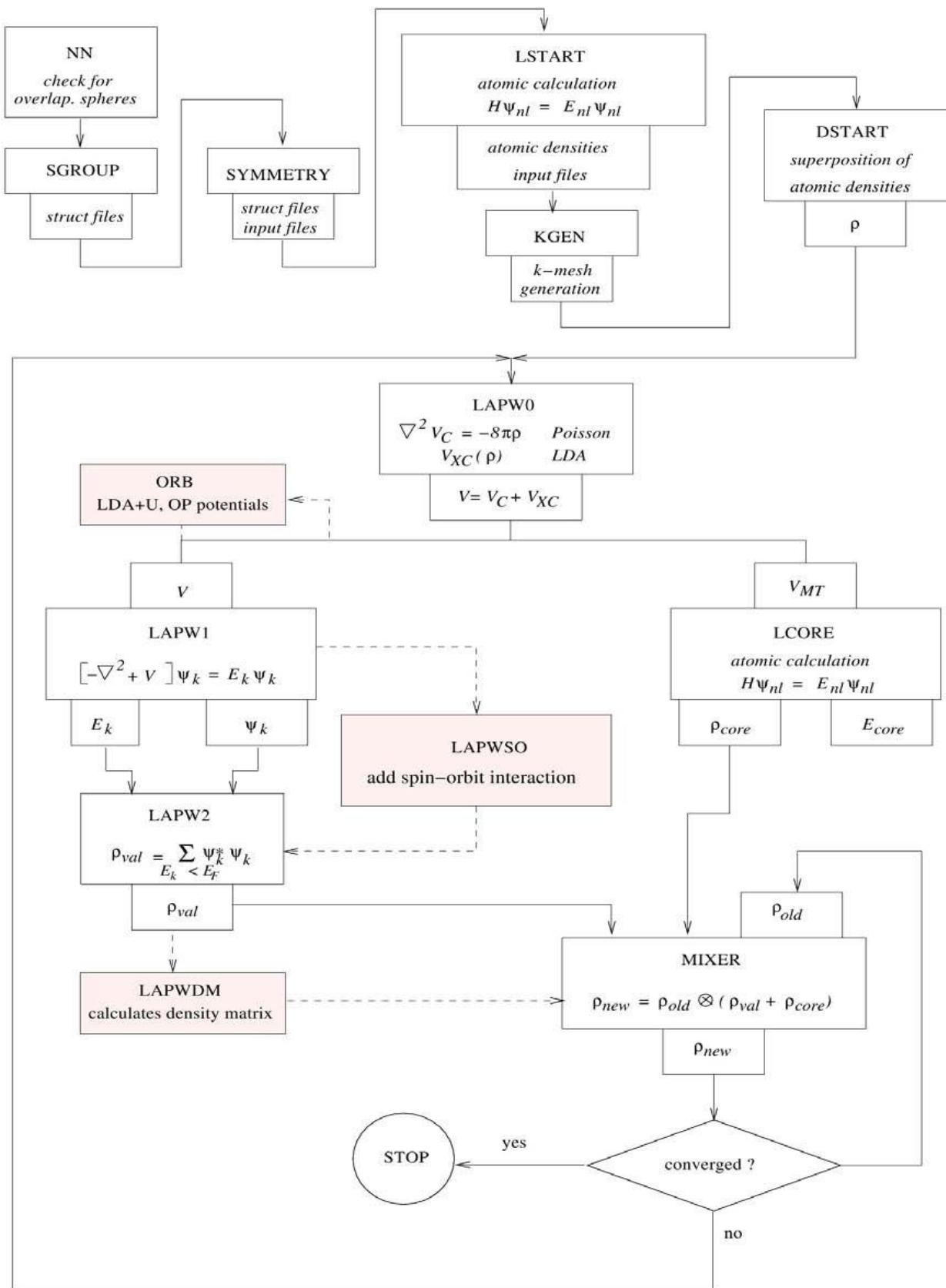


Figure (III.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [2] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1937).
- [3] T. Loucks, *New York* (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, 19 (1982) 35.
- [5] T.L. Loucks, Benjamin, New York (1967).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [7] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [8] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9881.
- [9] S. Cottenier, *ISBN 90807215* (2002) 1-4.
- [10] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [11] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [12] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [13] D. J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [14] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [15] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [16] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* 15 (2000) 114.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), et les propriétés optiques (la constante diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction...) des composés ternaires à base de bismuth $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) dans la structure tétragonale. Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code *Wien2k*, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans l'approximation de la densité locale LDA. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

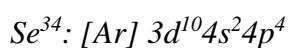
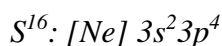
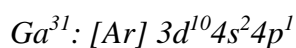
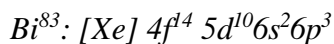
IV.2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW. Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité [1-2] implémentée dans le code *Wien2k* [3]. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA [4]. Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques et dans le but d'améliorer les gaps énergétiques nous avons employé l'approche modifiée de Becke-Johnson mBJ (modified Becke-Johnson) [5]. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrées dont le but de définir une densité de départ, pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Avant de lancer les calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer : la taille de la base d'ondes plane par le choix du *Ecut-off* qui permet une approximation correcte des fonctions propres et la qualité de l'échantillonnage de la zone de *Brillouin*. L'expansion harmonique sphérique est utilisée à l'intérieur de la sphère Muffin-tin et le jeu de base des ondes planes est choisi à l'extérieur de cette sphère. À l'intérieur des sphères atomiques, la densité de charge et le potentiel sont étendus en harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max}=10$. On a pris le paramètre $R_{MT} * K_{MAX}$ (R_{MT} : le rayon minimum de la sphère atomique et K_{MAX} : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque où

$K_{MAX} = 8/R_{MT}^{min}$) afin d'obtenir la convergence totale de l'énergie. L'énergie de coupure est réglée sur (-6 Ry) . Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitiels, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{MAX} = 12$. La densité d'état et les propriétés optiques des composés $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) nécessite un grand nombre de K -points. Dans notre calcul nous avons utilisé 1000 points spéciaux pour la densité d'état et 20000 points spéciaux pour les propriétés optiques. Nous avons optimisé les positions atomiques (relaxation structurale) des composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$), en minimisant les forces ($1mRy / Bohr$) agissant sur les atomes. Les calculs auto-cohérents convergent lorsque l'intégration de la différence de densité de charge absolue entre la densité d'électrons d'entrée et de sortie est inférieure à $0.0001 |e|$ par unité de formule, où e est la charge des électrons. Les valeurs de $RM.T$ sont prises dans l'intervalle de $0.8-1.6$ unité atomique ($a.u$) pour les atomes (Bi, Ga, S et Se). Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire pour différents volumes et ajusté les données à l'équation d'état universelle [6]. Nous avons ainsi obtenu les constantes de réseau d'équilibre a et c , les modules compressibilité (B_0) et leurs dérivés sous pression (B') pour les composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$).

Les configurations électroniques pour les composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) à l'état fondamental sont :



IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Description structurale

Les quatre aluminates et gallates ternaires, $Bi_2Al_4S_8$, $Bi_2Al_4Se_8$, $Bi_2Ga_4S_8$ et $Bi_2Ga_4Se_8$, ainsi que les deux phases quaternaires, $Bi_2Al_2Ga_2S_8$ et $Bi_2Al_2Ga_2Se_8$, sont des substances gris-noir avec un éclat métallique en morceaux compacts. Les poudres de sulfure ont une couleur brun rougeâtre. Ceux des sélénites sont gris foncé. Les fines plaquettes sulfurées sont rouge rubis transparent. Les composés de gallium $Bi_2Ga_4X_8$ ($X = S, Se$) sont insensibles à l'humidité. Les connexions quaternaires sont lentement attaquées par l'humidité. Les composés d'aluminium $Bi_2Al_4X_8$ ($X = S, Se$), d'autre part, se décomposent rapidement avec l'élimination du sulfure d'hydrogène ou du sélénure d'hydrogène [7].

Le composé $Bi_2Al_4Se_8$ est un cas particulier. L'analyse thermique différentielle et les mesures avec la caméra chauffante à rayons X ont montré que $Bi_2Al_4Se_8$ est métastable à température ambiante et ne peut donc être obtenu que par refroidissement rapide (trempe dans l'eau glacée). La température de formation est de 825 K, le péritectique est de 1020 K. Lors d'un refroidissement lent, $Bi_2Al_4Se_8$ se décompose en dessous de 825 K en chalcogénures binaires [8, 9].

Les matériaux de bismuth (II) chalcogénométallates (III) $Bi_2M_4X_8$ ($M = Al, Ga$ et $X = S, Se$) forme des structures tétraogonales au sein du groupe spatial $P4/nnc$ (n° 126) dans un nouveau type structural avec $Z = 2$ unités de formule (symbole de Pearson $tP28$). D'une part, les unités structurales essentielles sont les tétraédriques MX_4 trans-liés aux bords qui forment des chaînes anioniques linéaires selon le modèle de la structure SiS_2 . Les atomes M occupent deux couches cristallographiquement distinctes qui diffèrent par leur orientation relative par rapport aux haltères Bi_2 (voir Figure (IV.1)).

Les longueurs moyennes de liaison dans le tétraédrique $d(Al-S) = 2,26 \text{ \AA}$, $d(Al-Se) = 2,40 \text{ \AA}$, $d(Ga-S) = 2,29 \text{ \AA}$ et $d(Ga-Se) = 2,42 \text{ \AA}$ correspondent à la fois aux sommes des rayons covalent et ionique [7]. Au contraire, l'empilement unidimensionnel du brin tétraédrique produit également un empilement unidimensionnel de colonnes antiprisme tétraogonales condensées, un motif bien connu dans les structures $CuAl_2$ et $TiSe$. Cependant, contrairement à toutes les structures précédemment connues avec ce motif (à l'exception de Ga_2Te_5 [10]), les atomes de bismuth ne sont pas situés au centre de ces antiprismes tétraogonaux mais au centre des plans carrés adjacents. Cela donne lieu à de longues séquences alternées [001] d'antiprismes $[Bi_2X_8]$ avec des haltères Bi_2 et des antiprismes vides $[\square X_8]$, chacun séparé par des espaces également antiprismatiques entre les deux. Ces espaces

interstitiels fournissent précisément l'espace pour les paires d'électrons solitaires étendues (e^2) des atomes Bi . Ceci est à prévoir pour un Bi avec une configuration s^2p^1 lorsque l'électron non apparié est utilisé pour la liaison $Bi-Bi$ [11].

La longueur de liaison $Bi-Bi$ varie légèrement ($3,13 \text{ \AA}$ - $3,15 \text{ \AA}$) en fonction des ligands X . La longueur de liaison $Bi-X$ ($2,84$ - $2,96 \text{ \AA}$) dépend de la taille de X . Les deux liaisons ont des rayons qui sont beaucoup plus grands que la combinaison de leurs rayons covalents. Cependant, ils sont un peu moins que la combinaison des rayons ioniques, par exemple. Par conséquent, les liaisons $Bi-X$ ont de grandes fractions ionogéniques [7]. Les angles de torsion τ, τ' ($X-Bi-Bi-X$) entre les deux surfaces carrées X_4 sont respectivement de $55^\circ \geq \tau \geq 51^\circ$ et $35^\circ \leq \tau' \leq 39^\circ$. Ces écarts par rapport aux antiprismes tétraogonaux idéaux avec $\tau = \tau' = 45^\circ$ sont dus à la combinaison de brins tétraédriques et de colonnes d'antiprismes. La structure réelle est un compromis entre les exigences géométriques des deux chaînes polyédriques [7].

En utilisant l'approche de Donnay et Allmann [12] et en utilisant les deux distances dans l'élément ($da = 3,07 \text{ \AA}$, $db = 3,53 \text{ \AA}$), on obtient la valeur $d_1(Bi-Bi) = 2,89 \text{ \AA}$ pour l'ordre de liaison $n_l = 1$. Si l'on choisit l'exposant $N = 6$ pour les éléments supérieurs, selon Simon [13] et Siebert [14], la longueur moyenne de liaison $d = 3,14 \text{ \AA}$ est associée à l'ordre de liaison $n = 0,61 < 0,78$ pour les bimétallates. Cependant, selon von Schnering [15], une augmentation des distances homonucléaires est observée pour les poly-anions par rapport aux atomes neutres, par exemple $d_1(Sn^-) = 3,01 \text{ \AA} > 2,81 \text{ \AA} = d_1(Sn)$ et $d_1(Sb^-) = 2,86 \text{ \AA} > 2,74 \text{ \AA} = d_1(Sb)$. Les longueurs de liaison observées $\bar{d}(Bi-Bi) = 3,14 \text{ \AA}$ sont plus grandes que $d_1(Bi^0 - Bi^0) = 2,89 \text{ \AA}$ ce qui concorde assez bien avec les résultats expérimentaux sur les poly-anions [15].

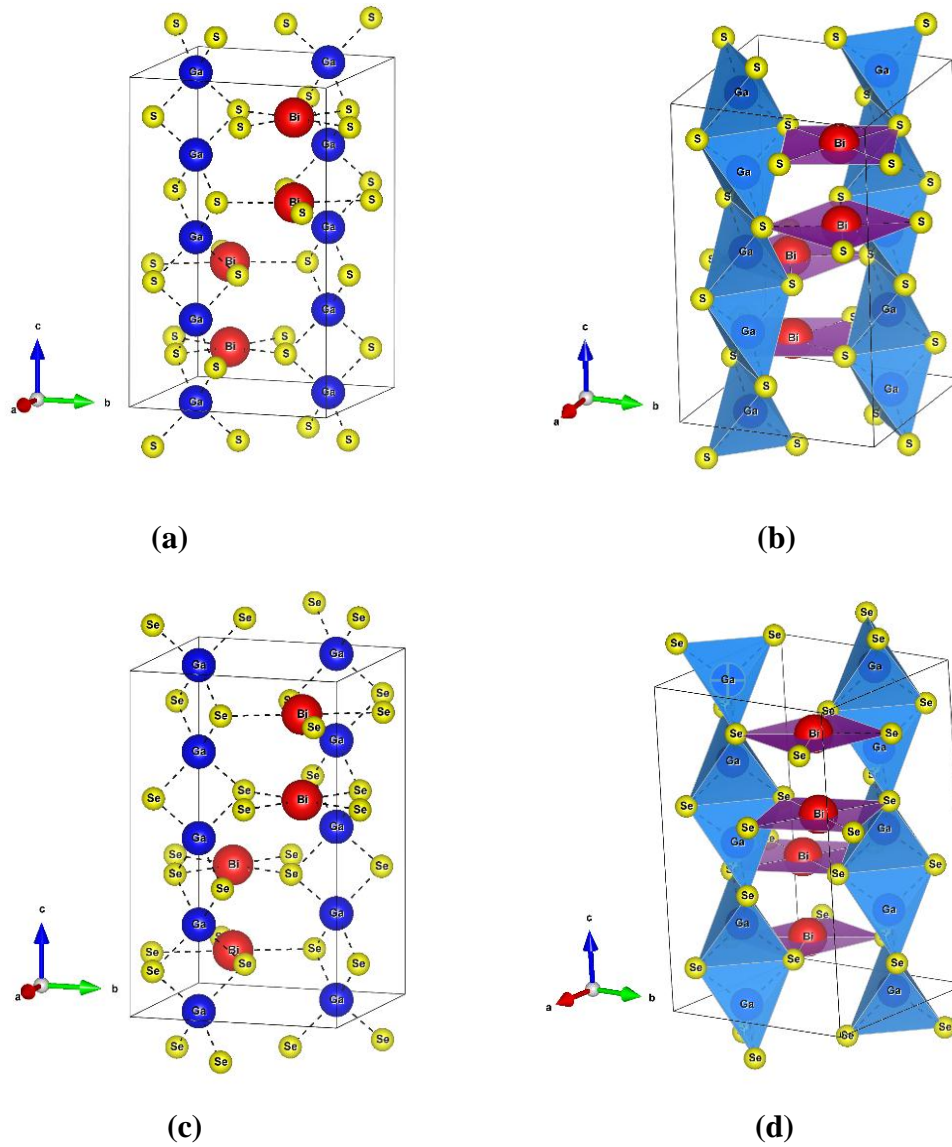


Figure (IV.1) : Structure cristalline de $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) : (a) et (c) tétragonale simple (groupe d'espace $P4/nnc$) de $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement selon le plan (111), (b) et (d) configuration tétraédrique des groupes dans $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$, respectivement.

Rouge : Bi ; Bleu : Ga ; jaune : S, Se.

Dans cette étude, les composés sont complètement relaxés pour tous les volumes grâce à l'optimisation de la force. Les positions atomiques de chaque composé sont calculées avec l'approximation de la densité locale LDA. Tableau (IV.1) montre la comparaison des positions atomiques avec les données expérimentales disponibles. Les résultats calculés sont en bonne conformité avec les données expérimentales recueillies précédemment [7].

Tableau (IV.1) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) avec l'approximation LDA.

Les composés	Les atomes	Positions de Wyckoff	Positions atomiques
$BiGa_2S_4$	Bi	$4e$	$(1/4, 1/4, 0.12096)$, Exp: $(1/4, 1/4, 0.11933)$ [7].
	$Ga (1)$	$4d$	$(1/4, 3/4, 0)$, Exp: $(1/4, 3/4, 0)$ [7].
	$Ga (2)$	$4c$	$(1/4, 3/4, 3/4)$, Exp: $(1/4, 3/4, 3/4)$ [7].
	S	$16k$	$(-0.0882, 0.0920, 0.1252)$, Exp: $(-0.0914, 0.0812, 0.1254)$ [7].
$BiGa_2Se_4$	Bi	$4e$	$(1/4, 1/4, 0.12627)$, $(1/4, 1/4, 0.12422)$ [7].
	$Ga (1)$	$4d$	$(1/4, 3/4, 0)$, $(1/4, 3/4, 0)$ [7].
	$Ga (2)$	$4c$	$(1/4, 3/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$ [7].
	Se	$16k$	$(-0.0809, 0.0809, 0.1255)$, $(-0.0892, 0.0722, 0.1233)$ [7].

IV.3.2. Les propriétés structurales des composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$)

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...).

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau a et c prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [6].

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement ; l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV-3)$$

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de la structure tétragonale, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : le volume de la maille V , et le rapport c/a . Nous avons optimisé en premier lieu le volume. Avec la valeur d'équilibre trouvée de ce paramètre V_0 , nous avons optimisé le rapport c/a et enfin déterminé les paramètres d'équilibre a_0 et c_0 .

Dans la Figure (IV.2) ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume V pour les composées $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$, en utilisant l'approximation LDA. L'équation d'état de Murnaghan (EOS) [6] a ensuite été utilisée pour calculer les caractéristiques structurales déduites des points $E-V$. La compilation des données expérimentales [7] et des constantes de réseau calculées a et c , ainsi que le module de compressibilité B_0 et la dérivée de pression B' , sont présentés dans le Tableau (IV.2).

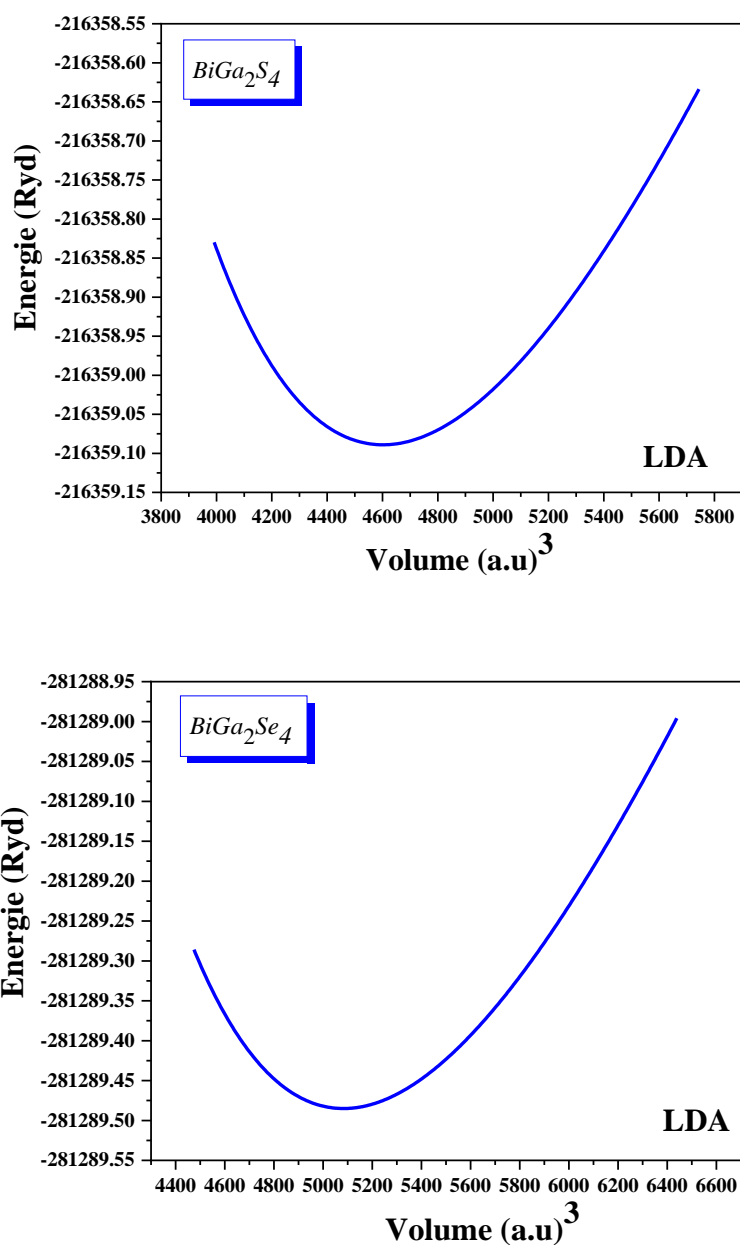


Figure (IV.2) : Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du volume pour les composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) avec l'approximations LDA.

Tableau (IV.2) : Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la LDA des composés ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$).

<i>Les composés ternaires</i>	
<i>BiGa₂S₄</i>	<i>BiGa₂Se₄</i>
$a = 7.5309 \text{ \AA}$, Exp: (7.458 \AA) [7].	$a = 7.7620 \text{ \AA}$, Exp: (7.708 \AA) [7].
$c = 12.0426 \text{ \AA}$, Exp: (12.032 \AA) [7].	$c = 12.4880 \text{ \AA}$, Exp: (12.514 \AA) [7].
$c/a = 1.5990$, (1.613) [7].	$c/a = 1.6088$, (1.624) [7].
$B_0 = 70.9615 \text{ GPa}$.	$B_0 = 61.9383 \text{ GPa}$.
$B' = 4.7929$.	$B' = 4.9529$.
$\Delta a/a)_{EXP} = 0.9680$.	$\Delta a/a)_{EXP} = 0.6957$.
$\Delta c/c)_{EXP} = 0.0880$.	$\Delta c/c)_{EXP} = -0.2082$.
$V_0 = 682.9894 \text{ \AA}^3$, (669.2 \AA³) [7].	$V_0 = 752.3850 \text{ \AA}^3$, (743.5 \AA³) [7].
$E_0 = -216359.089055 \text{ Ryd}$.	$E_0 = -281289.485010 \text{ Ryd}$.

Selon les résultats des calculs, les constantes de réseau sont : $a = 7.5309 \text{ \AA}$ (7.458 \AA [7]) et $c = 12.0426 \text{ \AA}$ (12.032 \AA [7]) pour $BiGa_2S_4$ et 7.7620 \AA (7.708 \AA [7]) et $c = 12.4880 \text{ \AA}$ (12.514 \AA [7]) pour $BiGa_2Se_4$. L'écart par rapport aux valeurs expérimentales est de $\Delta a/a)_{EXP} = 0.968 \%$ et $\Delta c/c)_{EXP} = 0.0880 \%$ [$\Delta a/a)_{EXP} = 0.6957 \%$ et $\Delta c/c)_{EXP} = -0.2082\%$] pour $BiGa_2S_4$ [$BiGa_2Se_4$]. C'est la première fois que l'énergie des états fondamentaux E_{min} , B_0 et B' des composés ternaires à base de bismuth $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) sont publiée. À notre connaissance, les valeurs du module de compressibilité pour ces matériaux intrigants n'ont pas été publiées à ce jour. Les résultats calculés rapportés ici peuvent ouvrir la voie à des efforts expérimentaux pour caractériser ces nouveaux matériaux.

Tableau (IV.3) : Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans les composés ternaires $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$.

Composés	Distances et angles interatomiques	Nos calculs avec la LDA	Résultats expérimentaux [7]
<i>BiGa₂S₄</i>	<i>Bi-Bi</i> (×1)	3.10792 Å	3.144 Å
	<i>Bi-S</i> (×4)	2.8116 Å	2.842 Å
	<i>Ga (1)-S</i> (×4)	2.27439 Å	2.294 Å
	<i>Ga (2)-S</i> (×4)	2.2717 Å	2.287 Å
	<i>S-Ga (1) -S</i> (×2)	97.1330°	97.7°
	<i>S-Ga (1)-S</i> (×4)	115.1218°	115.65°
	<i>S-Ga (2) -S</i> (×2)	96.9838°	98.1°
	<i>S-Ga (2) -S</i> (×2)	115.1218°	113.2°
<i>BiGa₂Se₄</i>	<i>Bi-Bi</i> (×1)	3.09027 Å	3.148 Å
	<i>Bi-Se</i> (×4)	2.92911 Å	2.952 Å
	<i>Ga (1)-Se</i> (×4)	2.407 Å	2.395 Å
	<i>Ga (2)-Se</i> (×4)	2.435 Å	2.40249 Å
	<i>Se-Ga (1) -Se</i> (×2)	98.5936°	100.3°
	<i>Se-Ga (1)-Se</i> (×4)	115.1689°	114.2°
	<i>Se-Ga (2) -Se</i> (×2)	98.5936°	98.7°
	<i>Se-Ga (2) -Se</i> (×2)	115.1689°	111.5°
	<i>Se-Ga (2) -Se</i> (×2)	116.3734°	118.8°

$BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) cristallisent dans le groupe d'espace tétragonal $P4/nnc$ (Figure (IV.1) (a)-(b)). Il y a deux sites Ga inéquivalents (Figure (IV.1) (c)-(d)). Dans le premier site $Ga(1)$ est lié à quatre atomes équivalents $S(1)$ ($Se(1)$) pour former des tétraèdres GaX_4 ($X=S, Se$) partageant les arêtes. Toutes les longueurs de liaison $Ga(1)-S(1)$ ($Se(1)$) sont de 2,27439 Å (2,407 Å) (voir Tableau (IV.3)). Dans le deuxième site $Ga(2)$ est lié à quatre atomes équivalents $S(1)$ ($Se(1)$) pour former des tétraèdres GaX_4 ($X=S, Se$) partageant les arêtes. Toutes les longueurs de liaison $Ga(2)-S(1)$ ($Se(1)$) sont de 2,2717 Å (2,435 Å). $Bi(1)$ est lié dans une géométrie rectangulaire déformée en forme de scie à bascule à quatre atomes équivalents $S(1)$ ($Se(1)$). Toutes les longueurs de liaison $Bi(1)-S(1)$ ($Se(1)$) sont obtenues pour être de 2,8116 Å (2,92911 Å). $S(1)$ ($Se(1)$) est lié dans une géométrie trigonale non coplanaire déformée à un atome $Ga(1)$, un $Ga(2)$ et un atome $Bi(1)$. L'angle entre les atomes $S(Se)-Ga(1)-S(Se)$ ($\times 2$), $S(Se)-Ga(1)-S(Se)$ ($\times 4$) est de $97,1330^\circ$ ($\times 2$) ($98,5936^\circ$) ($\times 2$), $115,1218^\circ$ ($\times 4$) ($115,1689^\circ$) ($\times 4$) ceci est conforme aux résultats expérimentaux de $97,7^\circ$ ($100,3^\circ$), $115,65^\circ$ ($114,2^\circ$) [7]. L'angle $S(Se)-Ga(2)-S(Se)$ ($\times 2$) varie entre $98,9838^\circ$ ($98,5936^\circ$) et $116,826^\circ$ ($116,3734^\circ$), ce qui correspond aux données expérimentales $98,1^\circ-117,7^\circ$ ($98,7^\circ-118,8^\circ$) [7].

IV.3.3. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

IV.3.3.1. La structure de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites sauf pour les métaux. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. La première zone de Brillouin de la structure tétragonale est présentée sur la Figure (IV.3).

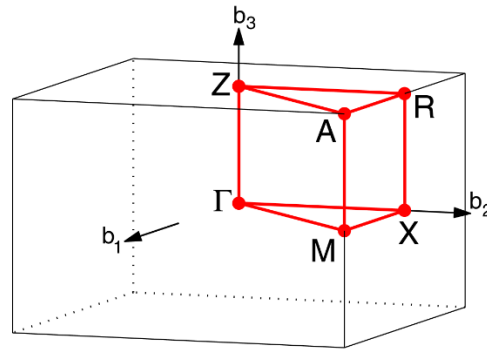


Figure (IV.3) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin de la structure tétragonale simple.

La structure de bandes, la DOS totale (TDOS) et la DOS partielle (PDOS) sont estimées pour mieux comprendre la structure électronique (Figure (IV.4) et Figure (IV.5)). La structure de bande et la densité d'états (DOS) des composés $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) sont calculées en utilisant les deux approximations, LDA et mBJ-LDA. D'après les calculs de structure de bandes, les matériaux $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) sont des semiconducteurs avec un gap indirect (Figure (IV.4)).

Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande conductrice (CBM) ont des positions de symétrie distinctes. Les bandes interdites obtenues sont $E_g = 2.504$ eV et $E_g = 1.878$ eV à l'aide de l'approximation LDA, ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux 2.1 eV et 1.8 eV [7] pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement (voir le Tableau (IV.4)). Les gaps interdits obtenues sont indirects du ($A \rightarrow M-\Gamma$) et ($M \rightarrow A$) pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement.

Afin de déterminer la magnitude et le signe des porteurs de charge, il est important de connaître le paramètre de masse effective. Par conséquent, les masses effectives des porteurs majoritaires et minoritaires (trous et électrons) doivent être calculées. En effet, la masse effective peut être anticipée sur la base des courbes de dispersion obtenues pour différentes valeurs de k par une structure de bandes électroniques et définies par la géométrie de la bande à un certain point de k . Les bandes plates ont une masse effective plus importante qu'une courbe d'énergie bosselée à un point k donné. Il est évident, d'après la courbe de dispersion, que la courbe d'énergie est essentiellement plate le long du chemin de symétrie ($A \rightarrow M-\Gamma$) et ($M \rightarrow A$) pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Nous prévoyons donc que les porteurs le long des directions $A \rightarrow M-\Gamma$ ($M \rightarrow A$) ont une masse effective significative, ce qui montre que les matériaux sont capables de devenir des matériaux thermoélectriques efficaces.

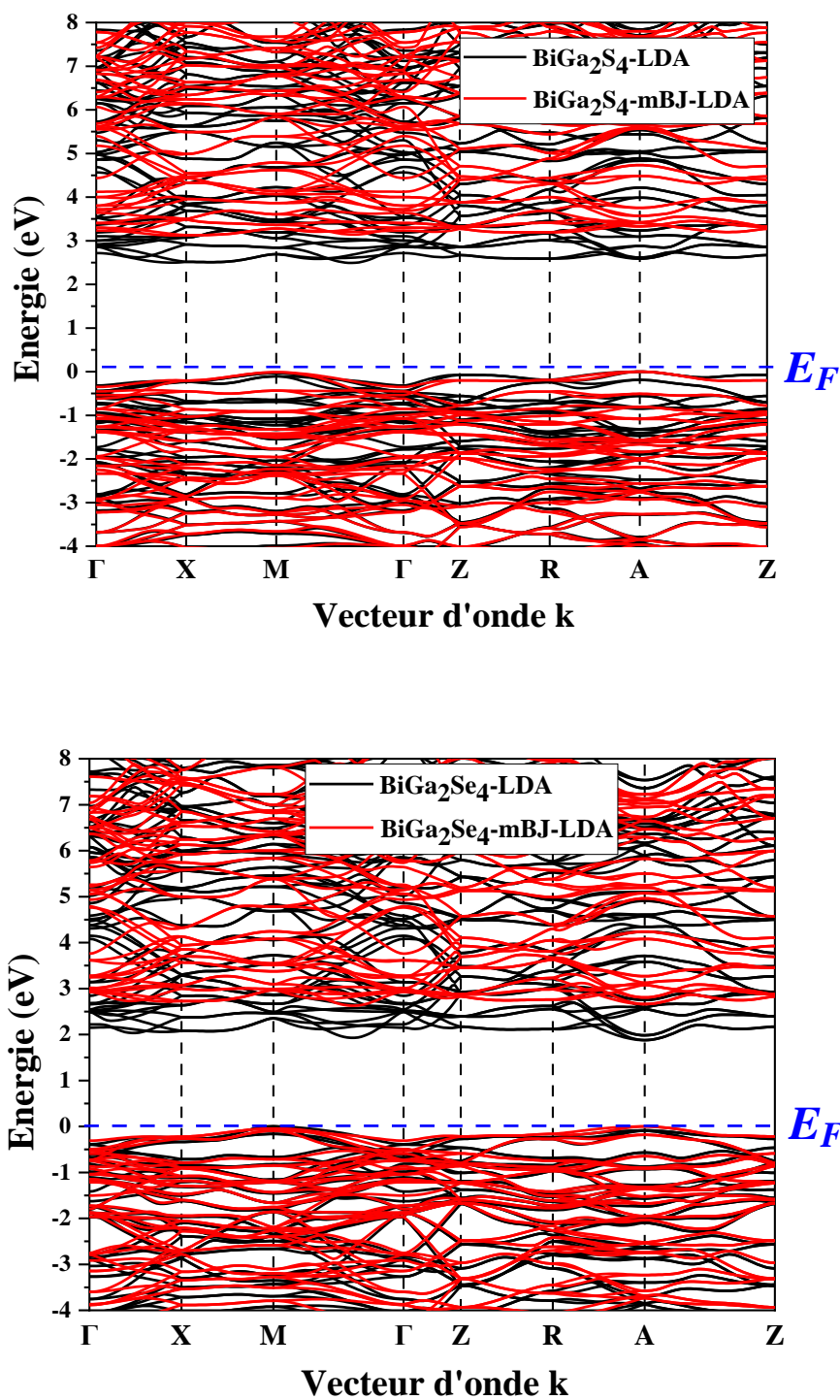


Figure (IV.4) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de *Brillouin* pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$). La position du niveau de *Fermi* est indiquée par la ligne horizontale.

Tableau (IV.4) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA et mBJ-LDA des semis conducteurs $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$).

Composés	E_g (eV)		
	LDA	mBJ-LDA	Données expérimentales
$BiGa_2S_4$	2.504	3.127	2.1 [7]
$BiGa_2Se_4$	1.878	2.654	1.8 [7]

IV.3.3.2. La densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur les quelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Le DOS (Figure (IV.5)) montre que les états $S-p$ ($Se-p$) dominent la bande de valence en dessous du niveau de *Fermi*. Par conséquent, les orbitales $4p$ remplies du soufre et le sélénium contribuent de manière significative sous le niveau de *Fermi*. À 2 eV au-dessus du niveau de *Fermi*, les états $6p$ non remplis du Bi^{+3} trivalent dominant. Les interactions $p-p$ entre les atomes de bismuth et du soufre et le sélénium (Bi et S, Se) sont responsables de la majorité de l'écart énergétique des matériaux. Cependant, les bandes s et p de gallium Ga , de faible énergie, contribuent peu à ce gap.

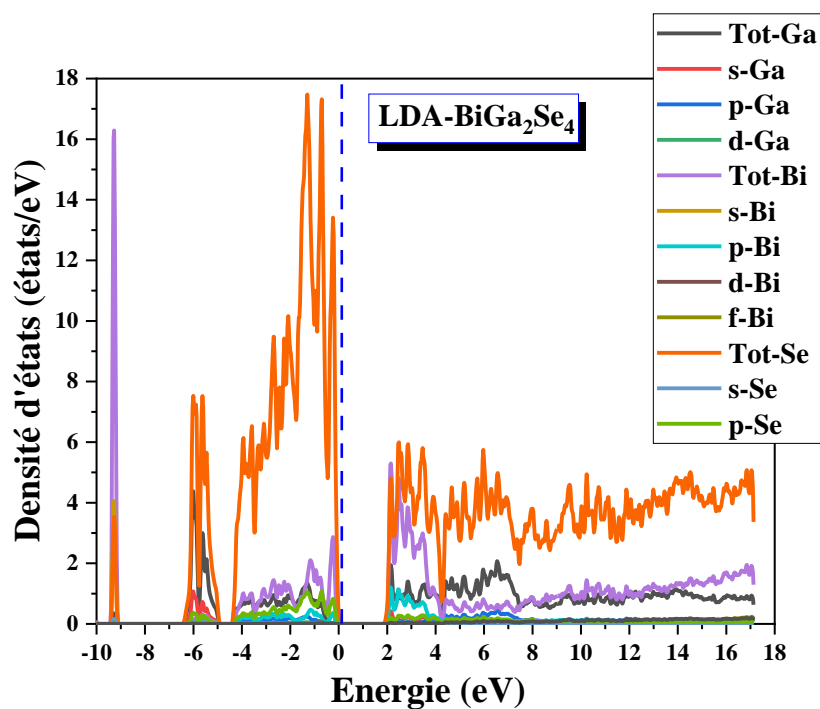
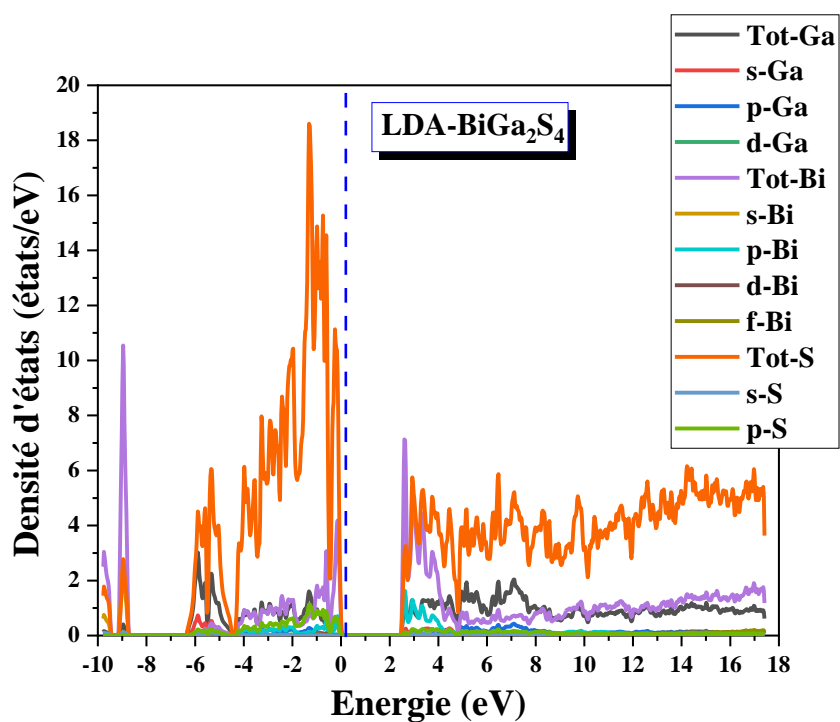


Figure (IV. 5) : Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés $BiGa_2S_4$, et $BiGa_2Se_4$. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi$ (E_F).

IV.3.4. Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [16].

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [17] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{IV-4})$$

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe [18] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV-5})$$

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [19-20] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} | \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_j) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV-6})$$

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont l'état initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de *Fermi* du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $| \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_j - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [21, 22] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (\text{IV-7})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (\text{IV-8})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV-9})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence du champ magnétique.

Pour la structure tétragonale, on a deux types de polarisation : polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe x ou y) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant z).

Puisque l'onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV-10})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV-11})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{IV-12})$$

Elles sont définies par les relations suivantes [23, 24] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-13})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-14})$$

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [25, 26] :

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV-15})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [27] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{IV-16})$$

IV.3.4.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons est illustrée dans la Figure (IV. 6). Cette courbe, qui reflète l'absorption du matériau, permet d'obtenir les différentes transitions entre les bandes. Les résultats de calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans un intervalle d'énergie de 0 à 24 eV pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) sont illustrés dans la Figure (IV. 6)

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commencent à environ 1.972 eV et 1.809 eV pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Les valeurs des points critiques correspondent alors à la transition ($A \rightarrow M-T$) et ($M \rightarrow A$) pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Ainsi, on remarque à côté du pic fondamental que les pics principaux qui reflètent l'absorption maximale le long de l'axe x sont situés à 4.476 eV et 3.741 eV pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Ainsi, la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région ultra-violet pour tous les composés. Après ce pic, la partie imaginaire de la fonction diélectrique diminue rapidement avec l'augmentations des énergies des photons pour tous les composés.

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans la Figure (IV. 6). Les spectres sont similaires avec de petites différences de détail. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et

correspondant aux énergies 4.585 eV et 4.204 eV pour les composés $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement toujours le long de l'axe x ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle. Après ce pic, le coefficient d'extinction diminue rapidement avec l'augmentation des énergies des photons pour tous les composés.

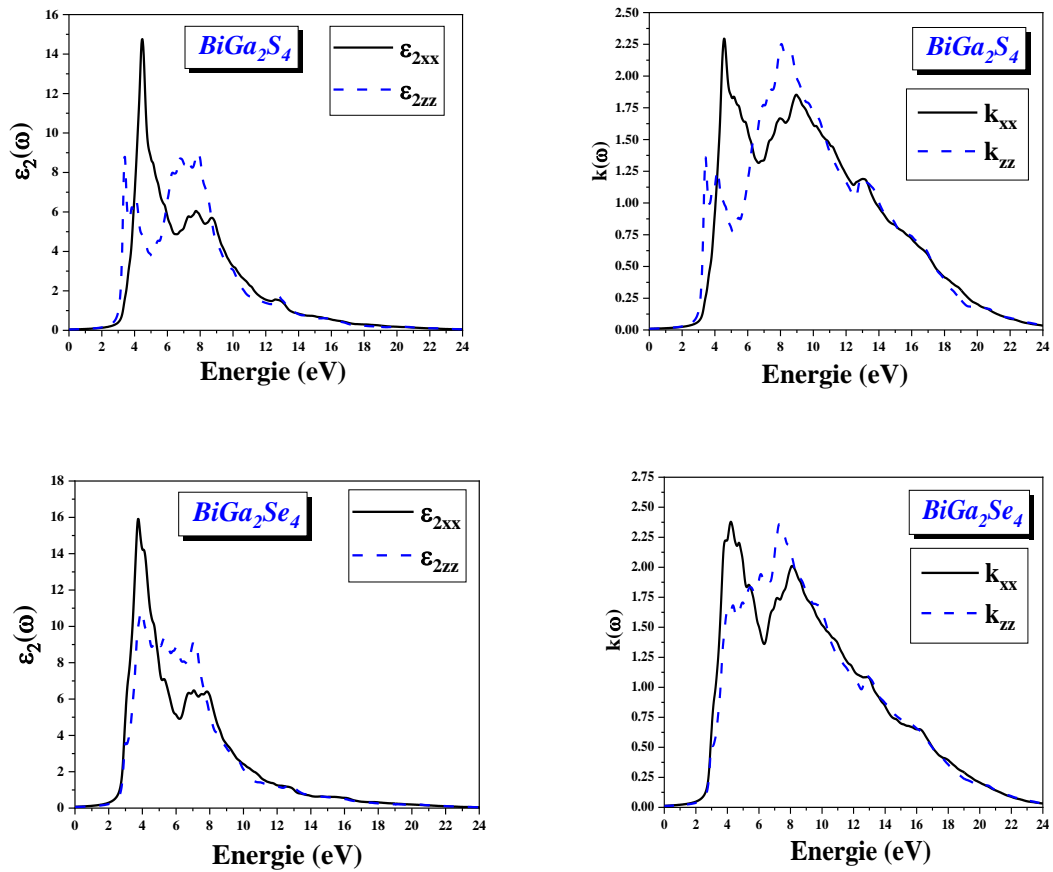


Figure (IV. 6) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.

IV.3.4.2. Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [28], présentée dans la Figure (IV. 7). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculées et résumées dans le Tableau (IV.5). Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics) :

- ✓ La Figure (IV. 7) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$. Le passage à zéro des spectres signifie la non-existence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et, par conséquent, l'absorption est maximale.
- ✓ À partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\varepsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.

Les principaux pics de $\varepsilon_1(\omega)$ obtenus à partir des calculs mBJ-LDA le long de l'axe x sont situés à 3.932 eV et 2.952 eV, pour les composés $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Ceux-ci sont situés dans le spectre ultra-violet pour le composé $BiGa_2S_4$ tandis que pour le composé $BiGa_2Se_4$ le pic principal appartient à la région visible. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies 7.850 eV et 4.748 eV pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro autour de 18.381 eV pour $BiGa_2S_4$ et à environ 17.837 eV pour $BiGa_2Se_4$. Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour $BiGa_2Se_4$.

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ [29], et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme à électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux transitions entre bandes d'électrons de liaison [30].

On a remarqué une légère anisotropie pour les deux composés $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$

dans la partie réelle de la fonction diélectrique proche du pic principal. De plus, $BiGa_2Se_4$ présente une constante diélectrique supérieure à celle du composé $BiGa_2S_4$.

Penn a expliqué cet effet par l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$ [31], où E_g et ω_p

sont respectivement la bande interdite énergétique et la fréquence du plasma, la bande interdite de $BiGa_2S_4$ est supérieure à celle du composé $BiGa_2Se_4$. Cela signifie qu'un petit écart énergétique E_g donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchi après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la Figure (IV. 7) où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent les pics nets au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro des composés sont respectivement ($n_{xx}=2.47808$, $n_{zz}=2.46463$), et ($n_{xx}=2.79601$, $n_{zz}=2.68979$) pour $BiGa_2S_4$, et $BiGa_2Se_4$ respectivement à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. La valeur de l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 4 eV et après cela, elle commence à diminuer jusqu'à 24 eV et elle a également présenté un comportement non linéaire. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont légèrement anisotropes.

Les propriétés optiques telles que les spectres de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ peuvent être estimées à partir des parties réelle et imaginaire obtenues à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence des photons.

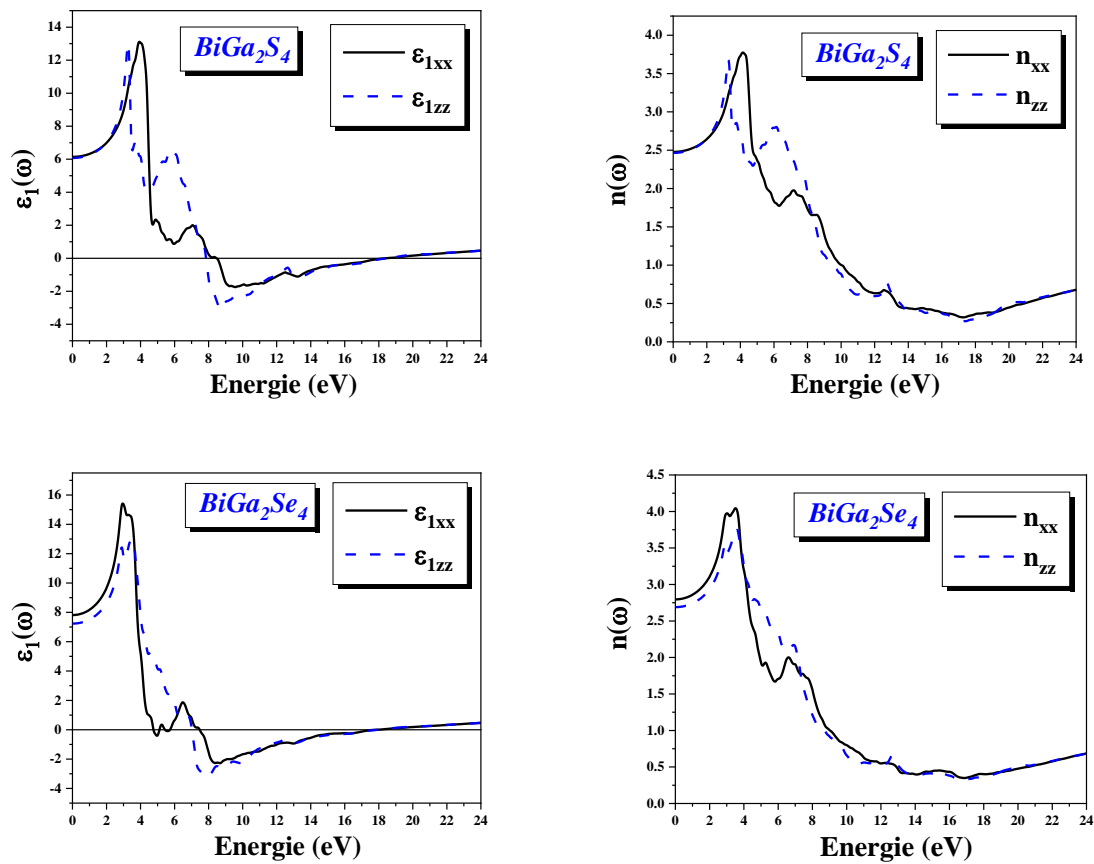


Figure (IV. 7) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.

Tableau (IV.5) : $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec les approximations LDA, et mBJ-LDA.

Composés ternaires	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		
		LDA	mBJ-LDA		LDA	mBJ-LDA
$BiGa_2S_4$	ε_{lxx}	8.31994	6.14079	n_{xx}	2.88446	2.47808
	ε_{lzz}	8.10097	6.07433	n_{zz}	2.84625	2.46463
$BiGa_2Se_4$	ε_{lxx}	10.4182	7.81751	n_{xx}	3.22778	2.79601
	ε_{lzz}	9.59073	7.23482	n_{zz}	3.09693	2.68979

IV.3.4.3. Le spectre de réflectivité

La variation de la réflectivité est représentée dans la Figure (IV. 8) en fonction de l'énergie pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA. Selon cette figure, il est observé qu'à basse énergie, ces semiconducteurs ont une faible réflectivité. Elle commence à 18.06% pour $BiGa_2S_4$, à 22.38% pour $BiGa_2Se_4$ selon les axes z et x respectivement. Aux énergies des photons intermédiaires et élevées, la réflectivité augmente rapidement, cette réflectivité atteint son maximum autour de 10.51 eV pour $BiGa_2S_4$ suivant l'axe z , 10.27 eV pour $BiGa_2S_4$ toujours selon l'axe z . Ces maximums de réflectivité résultent de transitions interbandes. Quand l'énergie augmente la réflectivité diminue.

IV.3.4.4. Le coefficient d'absorption

Une autre constante optique importante est le coefficient d'absorption, qui est la mesure de la quantité de lumière absorbée par un milieu donné. Les coefficients d'absorption des semiconducteurs $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA sont illustrés dans la Figure (IV. 8). À partir cette figure, il y a une augmentation considérable du coefficient d'absorption qui est présenté dans les basses énergies, il est à noter qu'aux énergies les plus élevées cette augmentation atteint sa valeur maximale. Le coefficient d'absorption est supérieur (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour $BiGa_2S_4$, le pic fort est observé à 8.61 eV le long de l'axe des "z". Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 6.65-16.55 eV. Pour $BiGa_2Se_4$, le pic fort est observé à 7.33 eV le long de l'axe des "z". Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 5.94-14.89 eV. Ainsi, dans la région ultra-violet de tous les composés, les pics d'absorption

les plus élevés se produisent. Les transitions inter-bande dans le spectre de bande électronique entre diverses symétries élevées sont responsables de la production de ces pics. Alors dans la région ultraviolette, il a été noté que pour tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Pour les deux semiconducteurs, étant donné que l'absorption le long des axes z ($E \parallel c$) est supérieure à celle de l'axe x et y ($E \perp c$), les pics principaux pour I_{zz} sont supérieurs aux résultats I_{xx} . Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultraviolet faible et moyen, comme le montre la Figure (IV. 8).

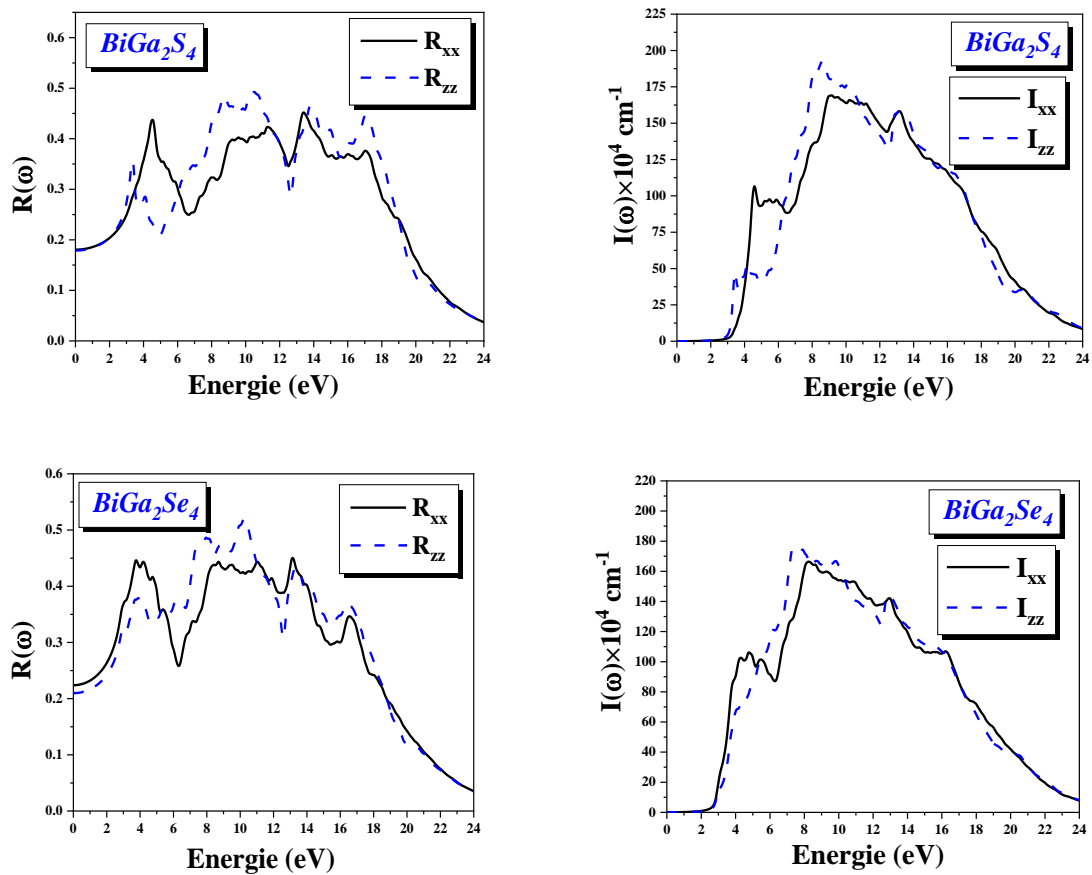


Figure (IV. 8) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés BiGa_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$) avec mBJ-LDA.

IV.3.4.5. La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [32] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{IV-17})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [33] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{IV-18})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (IV. 9). Des arêtes vives apparaissent à 4-9 eV dans la région ultra-violet.

IV.3.4.6. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie d'électrons se déplaçant rapidement dans le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV-19})$$

Cela peut aussi être écrit comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV-20})$$

Comme le montre la Figure (IV.9) :

Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 17.51 et 20.17 eV pour $BiGa_2S_4$. Le pic intense est observé à une énergie de 18.65 eV selon l'axe z. En ce qui concerne $BiGa_2Se_4$, son intervalle d'énergie est de 16.88-20.39 eV se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le long de l'axe des "z" est le plus élevé à 18.49 eV pour $BiGa_2Se_4$.

Notez que pour les semiconducteurs $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$), le pic principal se produit lorsqu'il $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, à titre d'exemple, l'énergie

plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pic est de 18.65 eV et 18.49 eV pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement.

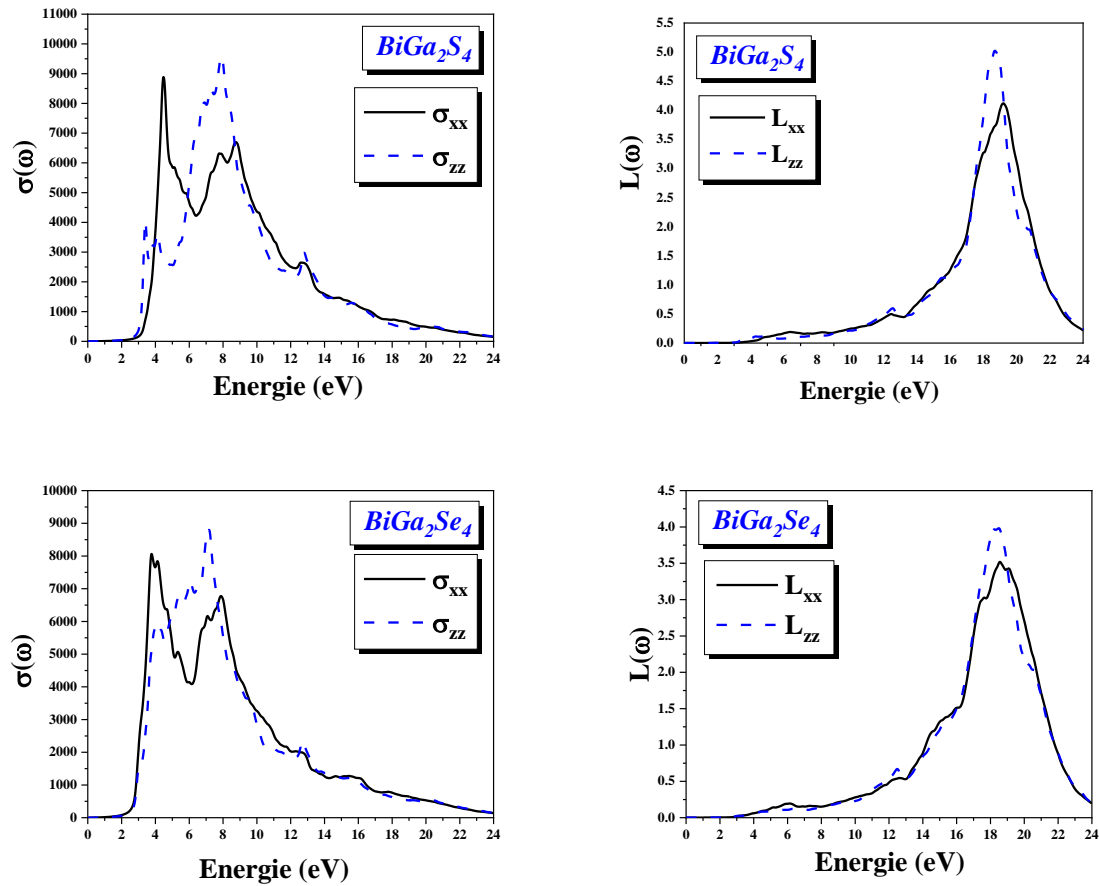


Figure (IV.9) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) avec mBJ-LDA.

Référence :

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-871.
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K*, édité par K. Schwarz, *Vienna University of Technology, Austria*, (2001).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [5] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [7] H. Kalpen, W. Honle, M. Somer, U. Schwarz, K. Peters and H. Georg von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* (1998) 624.
- [8] H. Kalpen, Diplomarbeit, *Univ. Osnabruck* (1992).
- [9] H. Kalpen, *Dissertation, Univ. Osnabruck* (1996).
- [10] H. J. Deiseroth, P. Amann, H. Thurn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 985.
- [11] H. G. von Schnering, H. von Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438 (1978) 37.
- [12] G. Donnay, R. Allmann, R. Allmann, *Monatsh. Chem.* 106 (1975) 779.
- [13] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 95.
- [14] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 170.
- [15] H. G. von Schnering, W. Honle, G. Krogull, *Z. Naturforsch.* W. Honle, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243.
- [16] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [17] H. Mathieu, *4 Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [18] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [19] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [20] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, *The Calculation of Optical Properties Within WIEN97*, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8610.
- [21] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [22] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [23] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [24] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).
- [25] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science.* 58 (2012) 71.
- [26] J. L. Erskine et E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.

- [27] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [28] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M.
- [29] F. Wooten, *Academic press New York and London* (1972), Olson, et S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1221.
- [30] A. Bakhshayeshi, M.M.Sarmazdeh, R.T.Mendi, A. Boochani: *J. Electron. Mater* 1.
- [31] D. R. Penn, *Phys. Rev.B* 128 (1962) 2093.
- [32] J. M. Khoshman, P. Jakkala, D.C.Ingram, M.E.Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.
- [33] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires à base de bismuth $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) dans la structure tétragonale. Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : LDA, et mBJ-LDA.

$BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) cristallisent dans le groupe d'espace tétragonal $P4/nmc$. Il y a deux sites Ga inéquivalents. Dans le premier site $Ga(1)$ est lié à quatre atomes équivalents $S(1)$ ($Se(1)$) pour former des tétraèdres GaX_4 ($X=S, Se$) partageant les arêtes. Toutes les longueurs de liaison $Ga(1)-S(1)$ ($Se(1)$) sont de 2,27439 Å (2,407 Å). Dans le deuxième site $Ga(2)$: toutes les longueurs de liaison $Ga(2)-S(1)$ ($Se(1)$) sont de 2,2717 Å (2,435 Å). $Bi(1)$ est lié dans une géométrie rectangulaire déformée en forme de scie à bascule à quatre atomes équivalents $S(1)$ ($Se(1)$). Toutes les longueurs de liaison $Bi(1)-S(1)$ ($Se(1)$) sont obtenues pour être de 2,8116 Å (2,92911 Å). $S(1)$ ($Se(1)$) est lié dans une géométrie trigonale non coplanaire déformée à un atome $Ga(1)$, un $Ga(2)$ et un atome $Bi(1)$. L'angle entre les atomes $S(Se)-Ga(1)-S(Se)$ ($\times 2$), $S(Se)-Ga(1)-S(Se)$ ($\times 4$) est de $97,1330^\circ$ ($\times 2$) ($98,5936^\circ$) ($\times 2$), $115,1218^\circ$ ($\times 4$) ($115,1689^\circ$) ($\times 4$). L'angle $S(Se)-Ga(2)-S(Se)$ ($\times 2$) varie entre $98,9838^\circ$ ($98,5936^\circ$) et $116,826^\circ$ ($116,3734^\circ$).

Selon les résultats des calculs, les constantes de réseau sont : $a=7.5309$ Å (7.7620 Å) et $c=12.0426$ Å (12.4880 Å) pour $BiGa_2S_4$ ($BiGa_2Se_4$). L'écart par rapport aux valeurs expérimentales est de $\Delta a/a_{EXP} = 0.968\%$ et $\Delta c/c_{EXP} = 0.0880\%$ [$\Delta a/a_{EXP} = 0.6957\%$ et $\Delta c/c_{EXP} = -0.2082\%$] pour $BiGa_2S_4$ [$BiGa_2Se_4$]. C'est la première fois que l'énergie des états fondamentaux E_{min} , B_0 et B' des composés ternaires à base de bismuth $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) sont publiée. À notre connaissance, les valeurs du module de compressibilité pour ces matériaux intrigants n'ont pas été publiées à ce jour. Les résultats calculés rapportés ici peuvent ouvrir la voie à des efforts expérimentaux pour caractériser ces nouveaux matériaux.

La structure de bandes, la DOS totale (TDOS) et la DOS partielle (PDOS) sont estimées pour mieux comprendre la structure électronique. La structure de bande et la densité d'états (DOS) des composés $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) sont calculées en utilisant les deux approximations, LDA et mBJ-LDA. D'après les calculs de structure électronique, les matériaux $BiGa_2X_4$ ($X=S,$

Se) sont des semiconducteurs avec un gap indirect du ($A \rightarrow M-\Gamma$) et ($M \rightarrow A$) pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Les bandes interdites obtenues sont $E_g = 2.504$ eV et $E_g = 1.878$ eV à l'aide de l'approximation LDA, ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux 2.1 eV et 1.8 eV pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement.

Le DOS montre que les états S-*p* (*Se-p*) dominent la bande de valence en dessous du niveau de *Fermi*. À 2 eV au-dessus du niveau de *Fermi*, les états 6*p* non remplis du Bi^{+3} trivalent dominant. Les interactions *p-p* entre les atomes de bismuth et du soufre et le sélénium (*Bi* et *S*, *Se*) sont responsables de la majorité de l'écart énergétique des matériaux. Cependant, les bandes s et *p* de gallium *Ga*, de faible énergie, contribuent peu à ce gap.

Les propriétés optiques des composés ternaires à base de bismuth $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) ont également été présentées ici. Les modèles généraux des paramètres optiques tels que la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction sont présentés et analysés, elles révèlent de petites différences d'énergie entre elles. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ augmentent de $BiGa_2S_4$ à $BiGa_2Se_4$. On observe également que les composés $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ se situent dans la région des *UV* et que ces matériaux peuvent être de bons candidats pour les photo-détecteurs *UV*, les émetteurs de lumière *UV* et les applications électroniques de puissance en raison de leurs limites d'absorption fondamentales et des pics d'absorption les plus élevés.

Abstract

Employing the FP-LAPW method, structural, electronic, and optical parameters of ternary bismuth compounds $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) in the tetragonal structure are systematically investigated. The calculated structural parameters such as, in-plane lattice constant, out-of-plane lattice parameter, and axial ratio ($a, c, c/a$), as well as, atomic positions are found to be consistent with the experimental findings. Using the LDA, mBJ-LDA approximations, band structure results reveal that $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) are indirect band gap semiconductors of ($A \rightarrow M-\Gamma$) and ($M \rightarrow A$) for $BiGa_2S_4$ and $BiGa_2Se_4$ respectively. The band gaps obtained are $E_g = 2.504$ eV and $E_g = 1.878$ eV using the LDA approximation, which agrees well with the experimental results of 2.1 eV and 1.8 eV for $BiGa_2S_4$ and $BiGa_2Se_4$ respectively. The $p-p$ interactions between bismuth and sulphur atoms and selenium (Bi and S, Se) are responsible for the majority of the energy gap in the materials. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and the refractive index $n(0)$ increase from $BiGa_2S_4$ to $BiGa_2Se_4$. It is also observed that $BiGa_2S_4$ and $BiGa_2Se_4$ compounds lie in the UV region and these materials may be good candidates for UV photodetectors, UV light emitters and power electronics applications due to their fundamental absorption limits and highest absorption peaks.

Keywords: DFT; Optoelectronics; Semiconductors; Absorption coefficient.

Résumé

En utilisant la méthode FP-LAPW, les paramètres structurales, électroniques et optiques des composés de bismuth ternaires $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) dans la structure tétragonale sont systématiquement étudiés. Les paramètres structuraux calculés, tels que la constante du réseau dans le plan, le paramètre de réseau hors du plan et le rapport axial ($a, c, c/a$), ainsi que les positions atomiques, sont cohérents avec les résultats expérimentaux. En utilisant les approximations LDA, mBJ-LDA, les résultats de la structure de bandes révèlent que $BiGa_2X_4$ ($X=S, Se$) sont des semiconducteurs à bande interdite indirecte de ($A \rightarrow M-\Gamma$) et ($M \rightarrow A$) pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Les bandes interdites obtenues sont $E_g = 2,504$ eV et $E_g = 1,878$ eV en utilisant l'approximation LDA, ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux de 2,1 eV et 1,8 eV pour $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ respectivement. Les interactions $p-p$ entre les atomes de bismuth et de soufre et le sélénium (Bi et S, Se) sont responsables de la majorité de l'écart énergétique dans les matériaux. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ augmentent de $BiGa_2S_4$ à $BiGa_2Se_4$. On observe également que les composés $BiGa_2S_4$ et $BiGa_2Se_4$ se situent dans la région UV et ces matériaux peuvent être de bons candidats pour les photodétecteurs UV , les émetteurs de lumière UV et les applications

d'électronique de puissance en raison de leurs limites d'absorption fondamentales et de leurs pics d'absorption les plus élevés.

Mots clés : DFT ; Optoélectronique ; Semiconducteurs ; Coefficient d'absorption.

ملخص:

قمنا باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (FP-LAPW) من اجل دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية لمركبات البزموت الثلاثية $BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) في البنية الرباعية. تم العثور على الخصائص البنيوية المحسوبة مثل ثابت الشبكة في المستوى، ومعلمة الشبكة خارج المستوى، والنسبة المحورية، $(a, c, c/a)$ وكذلك المواقع الذرية لتكون متوافقة مع النتائج التجريبية. باستخدام تقريب LDA و mBJ-LDA، تكشف نتائج بنية النطاق أن المركبات الثلاثية :

$BiGa_2X_4$ ($X = S, Se$) أنصاف نواقل بفجوة النطاق غير المباشرة من $(A \rightarrow M-\Gamma)$ و $(M \rightarrow A)$ ل مركبات $BiGa_2Se_4$ و $BiGa_2S_4$ على التوالي. فجوات النطاق التي تم الحصول عليها هي $E_g = 1.878$ eV و $E_g = 2.504$ eV باستخدام تقريب LDA، والذي يتفق بشكل جيد مع النتائج التجريبية 2.1 eV و 1.8 eV ل مركبات $BiGa_2Se_4$ و $BiGa_2S_4$ على التوالي. التفاعلات $p-p$ بين ذرات البزموت والكبريت والسيلينيوم (Bi، S و Se) هي المسؤولة عن غالبية فجوة الطاقة في المواد، يزداد ثابت العزل الكهربائي الساكن $\epsilon_1(0)$ ومعامل الانكسار $n(0)$ من $BiGa_2S_4$ إلى $BiGa_2Se_4$ ويلاحظ أيضا أن مركبات $BiGa_2Se_4$ و $BiGa_2S_4$ تقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية وقد تكون هذه المواد مرشحة جيدة للكشف الضوئي عن الأشعة فوق البنفسجية، وبواعث ضوء الأشعة فوق البنفسجية وتطبيقات إلكترونيات الطاقة بسبب حدود امتصاصها الأساسية وأعلى قمم الامتصاص.

الكلمات المفتاحية: DFT؛ الكهروضوئية؛ أنصاف نواقل؛ معامل الامتصاص.