

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERSCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE
N° : ER-06



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : Génie Électrique
OPTION : MEI, ERE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

Abderrahim Bouguerra et Hani Abbas

Intitulé

Analyse et optimisation des caractéristiques des
semi-conducteurs pour les applications
photovoltaïques

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Benguesmia Hani	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Président
Dr. Ghellab Torkia	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Rapporteur
Dr. Djalab Abdelhakim	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022/ 2023



REMERCIEMENTS

On remercie Allah le tout-puissant qui nous a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, en nous permettant de mener à terme ce présent travail.

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

On adresse aussi nos vifs remerciements aux membres des jurys, **MCA Benguesmia Hani** et **MCB Djalab Abdelhakim** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

On tient à remercier le **Professeur Baaziz Hakim** et **Professeur Charifi Zoulikha** pour la gestion des présentations scientifiques et pour ses conseils.

On ne laissera pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel du département de Génie Électrique de l'université de M'sila au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à notre formation.

Enfin, nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux **LPCM**, Facultés des Sciences, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

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.

-Bouguerra Abderrahim

-Abbas Hani

Table des Matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : Pérovskites doubles à base de chalcogénures		
I.1.	Introduction	6
I.1.	Naissance et caractère des pérovskites	6
I.2.	Considérations structurales	7
I.3.	Avantages et inconvénients des pérovskites à base d'halogénure	8
I.4.	Formabilité des pérovskites sans plomb	10
I.5.	Conception de pérovskites sans plomb	10
I.6.	Propriétés optiques	13
I.6.1	Propriétés optiques des microcristaux de pérovskite double	13
I.7.	La stabilité	18
I.8.	Limites des pérovskites doubles	18
Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1.	Introduction	25
II.2.	Equation de Schrödinger d'un cristal	25
II.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer	26
II.4.	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	27
II.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
II.5.1.	L'approche de Thomas-Fermi	29
II.5.2.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	30
II.5.3.	Les équations de Kohn-Sham	31
II.5.4.	Solution des équations de Kohn-Sham	32
II.6.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	33
II.6.1.1.	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	33
II.6.2.	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	34
II.6.3.	L'approximation mBJ	34
II.7.	L'auto-cohérence dans les calculs	35

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

III.1.	Introduction	38
III.2.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	38
III.3.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	38
III.3.1.	Principe de la méthode FP-LAPW	41
III.4.	Les rôles des énergies de linéarisation	42
III.5.1.	Développement en orbitales locales	42
III.5.2.	La méthode LAPW+lo	43
III.5.3.	La méthode APW+lo	44
III.6.	Le code <i>Wien2k</i>	45
Chapitre IV : Présentation des résultats et discussions		
IV.1.	Introduction	49
IV.2.	Détails de calcul	49
IV.3.	Résultats et discussions	50
IV.3.1.1.	Description structurale	50
IV.3.1.2.	Les propriétés structurales des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures des Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6	55
IV.3.2.	Propriétés électroniques	59
IV.3.2.1.	La structure de bandes	60
IV.3.2.2.	La densité d'états (<i>DOS</i>)	60
IV.3.3.	Propriétés optiques	70
IV.3.3.1.	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	72
IV.3.3.2.	Coefficient d'extinction	73
IV.3.3.3.	Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	76
IV.3.3.4.	Le spectre de réflectivité	80
IV.3.3.5.	Le coefficient d'absorption	81
IV.3.3.6.	La conductivité optique	84

IV.3.3.7.	La fonction de perte d'énergie	84
	Conclusion générale	90

Liste des Figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure (I.1)	Différentes structures cristallines de pérovskites d'halogénures métalliques : (a) cubique, (b) orthorhombique et (c) tétragonale. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry	8
Figure (I.2)	Exposition de l'environnement et des enfants au plomb Copyright 2018, Taylor & Francis.	10
Figure (I.3)	(a) pérovskites doubles, (b) pérovskites 2-D, (c) pérovskites 0-D et (d) polymorphes. Copyright 2017, American Chemical Society.	12
Figure (I.4)	(a) Spectres d'absorption, (b) spectres PL et (c) courbes de décroissance PL de Cs ₂ AgBiBr ₆ double perovskite MCs respectivement. Copyright 2016, American Chemical Society.	15
Figure (I.5)	(a) Spectres d'absorption, (b) spectres PL, (c) spectres PLE et (d) dynamique de décroissance PL de Cs ₂ AgInCl ₆ double pérovskite dopés à l'Yb. Copyright 2019, American Chemical Society.	16
Figure (II.1)	Représentation du cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham.	36
Figure (III.1)	Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon R.M.T et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	39
Figure (III.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	43
Figure (III.3)	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	47
Figure (IV.1)	Structures cristallines schématisées de (a) pérovskite cubique (symétrie $Pm\bar{3}m$), (b) pérovskite déformée (symétrie $Pnma$), (c) pérovskite déformée (symétrie $R\bar{3}c$), (d) double pérovskite (symétrie $Fm\bar{3}m$), (e) double pérovskite déformée (symétrie $P2_1/n$), et (f) double pérovskite déformée (symétrie $R\bar{3}$). Le panneau de droite (g) représente la mutation chimique de 36 types de pérovskites doubles chalcogénures (S, Se) à partir de BaZrS ₃ .	53

Figure (IV.2)	Structure cristalline des composés Ba_2NbBiS_6 , et Ba_2TaSbS_6 (a), (c) cubique à faces centrées (avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) selon le plan (111), et (b), (d) configuration octaédriques des groupes dans XS_6 . (X = Ba, Nb, Ta, Sb, Bi)	54
Figure (IV.3)	Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du volume pour les composés quaternaires Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec l'approximation LDA.	57
Figure (IV.4)	Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du volume pour les composés quaternaires Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec l'approximation GGA.	58
Figure (IV.5)	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de CFC.	60
Figure (IV.6)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les composés quaternaires Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 à l'aide des approximations LDA et mBJ-LDA. La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.	62
Figure (IV.7)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les composés quaternaires Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 à l'aide des approximations GGA et mBJ-GGA. La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.	63
Figure (IV.8)	Densité d'états totale et partielle calculée pour le composés Ba_2NbBiS_6 à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	66
Figure (IV.9)	Densité d'états totale et partielle calculée pour le composé Ba_2TaSbS_6 à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	67
Figure (IV.10)	Densité d'états totale et partielle calculée pour le composé Ba_2NbBiS_6 à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	68
Figure (IV.11)	Densité d'états totale et partielle calculée pour le composé Ba_2TaSbS_6 à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	69
Figure (IV.12)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	74

Figure (IV.13)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	75
Figure (IV.14)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	78
Figure (IV.15)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	79
Figure (IV.16)	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	82
Figure (IV.17)	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	83
Figure (IV.18)	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	86
Figure (IV.19)	Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.	87

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (IV.1)	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.	55
Tableau (IV.2)	Paramètres structuraux théoriques en utilisant la LDA et la GGA des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.	59
Tableau (IV.3)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA, et mBJ-LDA des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures des $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.	64
Tableau (IV.4)	$\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ avec les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	80

Introduction générale

Introduction générale

Des recherches approfondies récentes sur les pérovskites d'halogénures hybrides organiques-inorganiques (OIHP), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), ont révolutionné le domaine des cellules solaires. Le rendement de conversion de puissance (PCE) record à l'échelle du laboratoire a été mis à jour à 23,3 % [1] depuis 2009 (3,8 %) [2], ce qui est comparable à celui des cellules solaires à couche mince commercialisées telles que CdTe (22,1 %) et $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (22,9 %). Néanmoins, la stabilité à long terme et la toxicité du Pb restent les principaux obstacles au déploiement industriel.

Des efforts considérables ont récemment été déployés pour développer et rechercher des candidats alternatifs, dans le but de surmonter ces deux problèmes. Le remplacement du CH_3NH_3^+ organique par du Cs^+ inorganique offre un choix, car les pérovskites inorganiques d'halogénure de césium et de plomb (ILHP) CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont une meilleure stabilité thermique et sont dépourvues de composants organiques volatils. Le CsPbBr_3 présente une bonne stabilité mais une bande interdite relativement large (2,3-2,4 eV) [3, 4], tandis que le CsPbI_3 présente une bande interdite plus appropriée (1,73 eV) mais souffre d'une instabilité de phase à long terme [5, 6], bien que récemment You *et al.* [7] ont obtenu un PCE de 15,7 % par croissance contrôlée par solvant du film précurseur dans un environnement sec, et Zhao *et al.* [8] ont obtenu une efficacité de champion de 17,06 % par post-traitement au bromure de phényltriméthylammonium (PTABr). Le CsPbI_2Br a démontré un compromis entre la bande interdite et la stabilité de la phase, et les dispositifs ont atteint des efficacités raisonnables (13,3 % [9], 13,47 % [10] et 14,45 % [11]). Cependant, il existe toujours une disparité dans le PCE entre l'ILHP et l'OIHP (23,3 %) en raison des larges bandes interdites du CsPbI_3 (1,73 eV) et du CsPbI_2Br (1,91 eV), qui se situent au-delà de la plage optimale (1,0-1,6 eV) pour des absorbeurs de cellules solaires à jonction unique efficaces selon la limite de Shockley-Queisser [12]. En outre, la toxicité du Pb reste un problème intrinsèque pour l'ILHP. Les pérovskites doubles inorganiques d'halogénure de césium $\text{Cs}_2\text{M(I)-M(III)X}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont éliminé la toxicité du Pb en divisant le Pb(II) divalent de l'ILHP CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en M(I) monovalent et en M(III) trivalent. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [13, 14], $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ [13, 15], et $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$, [16, 17], trois représentants des pérovskites doubles $\text{Cs}_2\text{AgM(III)X}_6$ ($\text{M(III)} = \text{Sb}, \text{Bi}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), ont été synthétisées et présentent des bandes interdites indirectes en raison de la non-concordance chimique des orbitales d'Ag et des orbitales s de Sb/Bi aux bords de la bande [18, 19], ce qui ne constitue pas un absorbeur idéal pour les cellules solaires

à couche mince. En remplaçant Sb/Bi par In, $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) a été préparé et a montré des bandes interdites directes [16, 20].

Malheureusement, le $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) présente une absorption optique inférieure en raison de transitions à parité interdite [21]. Zhao *et al.* ont proposé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{InSbCl}_6$ [22] comme absorbeurs prometteurs avec l'avantage de bandes interdites directes et de transitions fortes entre les bords de bande, mais l'oxydation pour $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{+3}$ peut les conduire à se décomposer spontanément [23]. Meng *et al.* et Zhang *et al.* ont effectué des analyses électroniques et optiques systématiques sur la classe de pérovskites doubles inorganiques d'halogénure de césium $\text{Cs}_2\text{M(I)M(III)X}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et ont conclu que, bien qu'elle ait muté directement à partir de l'OIHP, cette classe présentait des propriétés électroniques et optiques nettement différentes et donc moins prometteuses en tant qu'absorbeurs de cellules solaires.

Pour surmonter l'instabilité intrinsèque des halogénures, des pérovskites à base de chalcogénures ont récemment été proposées comme absorbeurs potentiels de cellules solaires, car l'interaction de Coulomb dans les chalcogénures devrait être quatre fois plus importante que dans les halogénures pour les systèmes purement ioniques. Sun *et al.* ont étudié théoriquement la possibilité d'utiliser une classe de pérovskites ABX_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $B = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; et $X = \text{S}, \text{Se}$) comme absorbeurs de cellules solaires [24]. Parmi eux, BaZrS_3 a été proposé comme candidat prometteur et a été synthétisé expérimentalement, montrant une bande interdite directe de 1,73-1,85 eV [25-27]. Ju *et al.* [28] ont étudié 18 autres types de pérovskites chalcogénures ABX_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Te}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) et ont proposé que le mélange approprié de SrSnS_3 et de SrSnSe_3 puisse ajuster la bande interdite pour une absorption optimale de la lumière du soleil. Malheureusement, aucune cellule solaire à pérovskite de chalcogénure n'a été rapportée. Cependant, ni BaZrS_3 ni SrSn(S,Se)_3 ne portent d'orbitales s à paire unique, ce qui est considéré comme un facteur crucial de la performance supérieure de l'OIHP.

Dans ce travail, par la mutation chimique des cations du site B basés sur BaZrS_3 , c'est-à-dire $\text{Zr (IV)} \rightarrow \text{M(III)} + \text{M(V)}$, où $\text{M(III)} = \text{Sb}^{+3}$ ou Bi^{+3} et $\text{M(V)} = \text{V}^{+5}, \text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}$, on peut introduire des orbitales s à paire solitaire sur un site B et dériver une classe de pérovskites doubles à base de chalcogénures $\text{A}_2\text{M(III)M(V)X}_6$ ($X = \text{S/Se}$) où $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Par conséquent, les deux éléments cruciaux responsables de la performance supérieure de l'OIHP, c'est-à-dire les éléments s à paire unique et les structures pérovskites (dérivées), sont conservés dans la classe des pérovskites doubles à base de chalcogénures. Notre étude montre en outre que cette classe de composés adopte une structure électronique similaire à celle de

l'OIHP, à savoir : (i) la VBM est principalement composée d'états d'antiliason entre M(III) s et l'anion p , et la CBM est un mélange de M(III) p -anion p et de M(V) d -anion p , ce qui donne des masses symétriques de trous et d'électrons ; (ii) ils peuvent présenter des bandes interdites quasi-directes, avec des bandes interdites indirectes juste un peu plus basses (0-0,2 eV) que les bandes interdites directes, ce qui facilite la séparation électron-trou photoexcitée ; et (iii) l'absorption optique est plus forte que celle de l'OIHP, ce qui s'explique par leur densité d'états conjointe plus élevée dans la transition p -to- d .

Une étude exhaustive des propriétés structurales, optiques, et électroniques des pérovskites doubles à base de chalcogénures $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ sont présentée en effectuant des calculs de premiers principes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k*. Le potentiel d'échange-corrélation est traité à la fois dans les approximations *LDA* et *GGA* pour calculer l'énergie totale. De plus, l'approche *mBJ* sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques et optiques. Les pérovskites doubles à base de chalcogénures $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ sont des semi-conducteurs à large bande interdite qui peuvent également être de bons candidats pour les applications électroniques de puissance. De plus, les dispositifs d'alimentation des semi-conducteurs à large bande interdite peuvent fonctionner à des températures élevées.

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion.

- ✓ Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur les matériaux semi-conducteurs de Pérovskites doubles à base de chalcogénures.
- ✓ Le second chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW utilisé dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul *Wien2k*.
- ✓ Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques), et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction...) des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de

chalcogénures $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ dans la phase cubique. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques disponibles en littérature. Nous terminerons ce travail par une synthèse globale des résultats obtenues donnée sous forme de conclusion générale.

Références :

- [1] NREL. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf> (November 16th, 2018).
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051.
- [3] M. Kulbak, D. Cahen, G. Hodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2452–2456.
- [4] J. Liang, C. Wang, Y. Wang, Z. Xu, Z. Lu, Y. Ma, H. Zhu, Y. Hu, C. Xiao, X. Yi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15829–15832.
- [5] P. Luo, W. Xia, S. Zhou, L. Sun, J. Cheng, C. Xu, Y. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 3603–3608.
- [6] A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, J. M. Luther, *Science* 354 (2016) 92–95.
- [7] P. Wang, X. Zhang, Y. Zhou, Q. Jiang, Q. Ye, Z. Chu, X. Li, X. Yang, Z. Yin, J. You, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2225.
- [8] Y. Wang, T. Zhang, M. Kan, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 12345–12348.
- [9] C. Liu, W. Li, C. Zhang, Y. Ma, J. Fan, Y. Mai, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 3825–3828.
- [10] D. Bai, J. Zhang, Z. Jin, H. Bian, K. Wang, H. Wang, L. Liang, Q. Wang, S. F. Liu, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 970–978.
- [11] H. Bian, D. Bai, Z. Jin, K. Wang, L. Liang, H. Wang, J. Zhang, Q. Wang, S. F. Liu, *Joule* 2 (2018) 1–11.
- [12] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519.
- [13] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1348–1354.
- [14] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, H. I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2138–2141.
- [15] G. Volonakis, M. R. Filip, A. A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H. J. Snaith, F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1254–1259.

- [16] T. T. Tran, J. R. Panella, J. R. Chamorro, J. R. Morey, T. M. McQueen, *Mater. Horiz.* 4 (2017) 688–693.
- [17] W. Deng, Z.-Y. Deng, J. He, M. Wang, Z.-X. Chen, S.-H. Wei, H.-J. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 151602.
- [18] M. R. Filip, S. Hillman, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 2579–2585.
- [19] C. N. Savory, A. Walsh, D. O. Scanlon, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 949–955.
- [20] G. Volonakis, A. A. Haghighirad, R. L. Milot, W. H. Sio, M. R. Filip, B. Wenger, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 772–778.
- [21] W. Meng, X. Wang, Z. Xiao, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 2999–3007.
- [22] X.-G. Zhao, J.-H. Yang, Y. Fu, D. Yang, Q. Xu, L. Yu, S.-H. Wei, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2630–2638.
- [23] Z. Xiao, K.-Z. Du, W. Meng, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 6054–6057.
- [24] Y.-Y. Sun, M. L. Agiorgousis, P. Zhang, S. Zhang, *Nano Lett.* 15 (2015) 581–585.
- [25] W. Meng, B. Saporov, F. Hong, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan, *Chem. Mater.* 28 (2016) 821–829.
- [26] S. Perera, H. Hui, C. Zhao, H. Xue, F. Sun, C. Deng, N. Gross, C. Milleville, X. Xu, D. F. Watson *et al.*, *Nano Energy* 22 (2016) 129–135.
- [27] S. Niu, H. Huyan, Y. Liu, M. Yeung, K. Ye, L. Blankemeier, T. Orvis, D. Sarkar, D. J. Singh, R. Kapadia, J. Ravichandran, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1604733.
- [28] M. G. Ju, J. Dai, L. Ma, X. C. Zeng, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700216.

Chapitre I :

Pérovskites doubles à base de chalcogénures

I. Introduction

Dans l'histoire de la civilisation humaine, la demande d'énergie n'a jamais été aussi forte. L'augmentation de la population et de la qualité de vie dans le monde a mis à rude épreuve les réserves d'énergie limitées de la planète [1,2]. La consommation d'énergie humaine a augmenté de façon spectaculaire au cours des 150 dernières années, passant de 5×10^{12} kW h par an à 1.2×10^{14} kW h par an. Alors que la population mondiale a été multipliée par quatre au cours du siècle dernier, la demande d'énergie a été multipliée par vingt-quatre. Les hydrocarbures tels que le pétrole et le gaz représentent plus de 80 % de cette énergie. Cette réalité rend l'accès aux combustibles fossiles plus difficile et les conséquences environnementales de leur utilisation nécessitent le développement de sources d'énergie alternatives naturelles et durables. L'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'hydroélectricité, les biocarburants, l'énergie géothermique, l'énergie de l'hydrogène, l'énergie des océans et l'énergie de la biomasse ne sont que quelques-unes d'entre elles [3-5]. Les gouvernements et les citoyens concernés tentent de donner la priorité à l'utilisation des ressources renouvelables et de réduire l'utilisation inconsidérée des ressources naturelles par une conservation accrue. Les matériaux pérovskites démontrent qu'ils peuvent être utilisés comme sources d'énergie alternatives. Les pérovskites à base d'halogénures métalliques ont fait l'objet d'un grand nombre d'études et de rapports au cours des dernières années [6].

I.1. Naissance et caractère des pérovskites

L'origine des matériaux pérovskites repose sur la découverte de l'oxyde de calcium et de titane (CaTiO_3). En 1839, le comte Lev Alekseyevich von Perovski, scientifique russe, a découvert pour la première fois la structure du CaTiO_3 [7]. Par la suite, tout matériau ayant une structure similaire à celle du CaTiO_3 est connu sous le nom de matériau pérovskite. Les pérovskites d'halogénures les plus couramment étudiées ont la formule générale ABX_3 A est un cation métallique monovalent (MA^+ , CS^+ , FA^+), B un cation métallique divalent (Pb^{2+}) et X un ion halogénure (Cl, Br, I) [8]. La structure cristalline d'une pérovskite cubique idéale représente l'atome B au centre du réseau, entouré d'anions octaèdres. L'atome A est situé dans les interstices qui sont entourés de huit octaèdres dans l'espace cuboctaédrique. La structure globale ressemble à un réseau tridimensionnel [9]. Kojima *et al.* ont rapporté pour la première fois la pérovskite hybride d'halogénure métallique MAPbI_3 en 2009 [10]. Les matériaux pérovskites d'halogénure 3D ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés exceptionnelles. D'excellentes caractéristiques telles que des coefficients d'absorption de la lumière élevés, une capacité de traitement en solution à basse température, une bande

d'émission étroite, des bandes interdites directes, de longues longueurs de diffusion des excitons, des durées de vie des porteurs de charge appropriées, des rendements quantiques de photoluminescence élevés et de faibles taux de recombinaison non radiative des porteurs [11-14] rendent les matériaux pérovskites intéressants dans le domaine des dispositifs optoélectroniques.

I.2. Considérations structurales

La structure générale des matériaux pérovskites est similaire à la structure de CaTiO_3 . En fonction de la taille des cations et des anions, les matériaux pérovskites ont des structures cristallines différentes. La stabilité et la formabilité d'une pérovskite idéale ayant la formule générale ABX_3 dépendent principalement de trois facteurs : (1) la neutralité de charge entre les cations et les anions [15], (2) la stabilité des octaèdres BX_6 , qui répond à l'exigence du facteur octaédrique (μ) [16-17], et (3) le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) [18] lié à la taille des cations et des anions. Le facteur octaédrique est évalué en utilisant les rayons du cation B et de l'anion X.

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (\text{I-1})$$

La valeur du facteur octaédrique pour un matériau pérovskite stable se situe entre 0.442 et 0.895 [19]. Le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) peut être calculé à partir des rayons des cations A et B et de l'anion X [20].

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{I-2})$$

Le facteur de tolérance varie entre 0.8 et 1.0 pour les matériaux pérovskites en fonction des tailles cationiques et anioniques. Les valeurs empiriques du facteur de tolérance pour les matériaux pérovskites stables et purs sont les suivantes : $0,8 \leq t \leq 1,0$. Les matériaux ayant un facteur de tolérance de 1.0 peuvent former des structures cristallines cubiques parfaites (Fig. (I.1) (a)) [21].

Si la valeur du facteur de tolérance est inférieure à 0.8, la taille du cation A est trop petite pour s'insérer dans le réseau. En revanche, si $t > 1.0$, la taille du cation A est trop importante pour former une structure pérovskite parfaite. Dans ce cas, le concept de formation d'une structure hexagonale apparaît [16, 22,23]. Les structures cristallines cubiques prédominent pour les matériaux pérovskites lorsque le facteur de tolérance se situe entre 0.9 et 1.0. Si t est compris

entre 0,8 et 0,9, les cristaux de pérovskite orthorhombiques, rhomboédriques et tétraonaux (Fig. (I.1) (b) et (c)) sont plus susceptibles de se former.

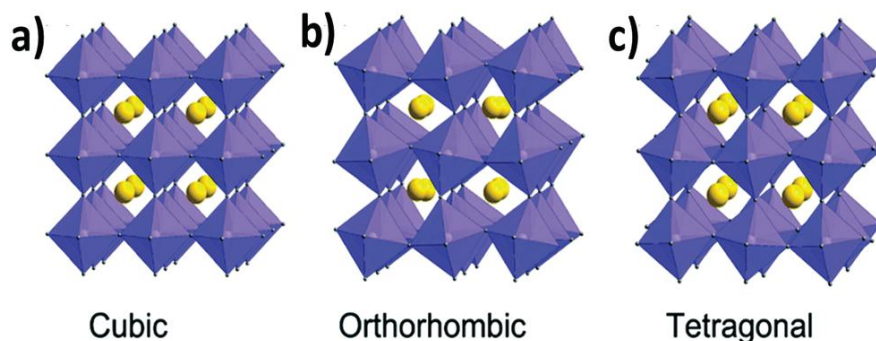
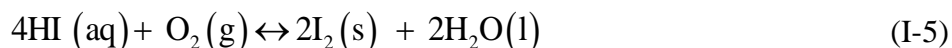
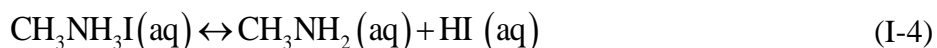


Figure (I.1) : Différentes structures cristallines de pérovskites d'halogénures métalliques : (a) cubique, (b) orthorhombique et (c) tétraonale. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry [26].

I.3. Avantages et inconvénients des pérovskites à base d'halogénure

L'efficacité de la conversion d'énergie des pérovskites à base d'halogénures a énormément augmenté au cours des dernières années. En 2009, le rendement de conversion d'énergie était de 3,8 %, et il a augmenté jusqu'à 25 % ces dernières années [24-25]. Par conséquent, les pérovskites d'halogénure métallique ont suscité une grande attention en tant qu'alternatives prometteuses aux matériaux semi-conducteurs conventionnels pour les applications optoélectroniques de la prochaine génération avec un processus de synthèse facile [26]. Outre les cellules solaires, les pérovskites d'halogénure peuvent être appliquées avec succès aux diodes électroluminescentes (DEL) [27], aux photo détecteurs [29], aux lasers [30], aux transistors à effet de champ (FET) [31], aux détecteurs de rayonnement [32], aux dispositifs de cryptage [33], etc. Les matériaux pérovskites sont aujourd'hui un sujet d'actualité dans le domaine de l'optoélectronique. La stabilité chimique des pérovskites permet leur application à l'extérieur [34a]. Les pérovskites à base d'halogénure de plomb sont susceptibles de se dégrader rapidement en présence d'humidité, de lumière solaire et de rayons UV. [34b,35]. La dégradation se produit de la manière suivante [36] :





De même, l'eau réagit avec les pérovskites hybrides métalliques pour former $((\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, ce qui peut affaiblir l'interaction de liaison hydrogène entre le cation organique du site A et l'octaèdre inorganique PbX_6 du site B. De cette manière, la structure cristalline du réseau pérovskite change [37]. À cet égard, le MAPbBr_3 est plus stable que le MAPbI_3 car l'humidité peut pénétrer facilement dans le MAPbI_3 en raison de la différence de rayon ionique [38]. La dégradation en présence d'humidité, de lumière solaire et d'oxygène entraîne une faible efficacité des pérovskites par la diminution de l'intensité de la fluorescence et des rendements quantiques de la photoluminescence [39], ce qui a un impact négatif sur leur application photovoltaïque.

La toxicité du plomb est un autre problème pour la commercialisation et l'application à grande échelle des pérovskites à base d'halogénures. Le plomb est une toxine puissante pour l'environnement et le corps humain (Fig. (I. 2)) [40a]. Même à une faible limite d'exposition, il peut causer de graves dommages au système nerveux et au système rénal, et entraîne également une altération de la calcification osseuse [40b]. La capacité du plomb à remplacer l'ion Ca^{+2} dans l'enzyme protéine kinase C affecte le système nerveux [41]. L'intoxication par le plomb est principalement due à la capacité du plomb à former des liaisons covalentes avec le site actif du groupe thiol de nombreuses enzymes, ce qui inhibe l'activité de nombreuses enzymes antioxydants [42]. Le plomb peut facilement contaminer les systèmes environnementaux en raison de la solubilité dans l'eau du PbI_2 (la valeur K_{sp} du PbI_2 est de 9.8×10^9 à 25 °C) [43]. C'est le problème commun à tous les ions métalliques toxiques qui sont solubles dans l'eau, principalement dans les solvants polaires, et qui peuvent être facilement extraits dans l'environnement par l'eau [44]. Le plomb peut endommager les écosystèmes dans l'environnement ainsi que dans notre corps par ce mécanisme. Afin de surmonter ces problèmes, les chercheurs tentent de remplacer les ions plomb dans la famille des pérovskites par d'autres cations monovalents et hétérovalents, ce qui permet d'obtenir des matériaux pérovskites plus stables et moins toxiques. Nous en parlerons brièvement dans la section suivante.

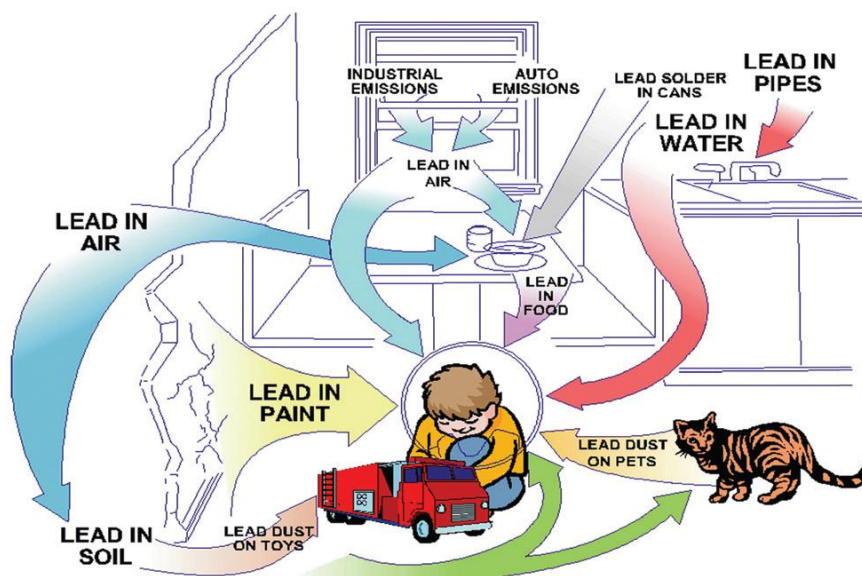


Figure (I.2) : Exposition de l'environnement et des enfants au plomb [40a]. Copyright 2018, Taylor & Francis.

I.4. Formabilité des pérovskites sans plomb

Les pérovskites d'oxyde ont attiré une attention considérable en raison de leurs excellentes propriétés magnétiques telles que le paramagnétisme, le ferromagnétisme et la magnétorésistance [45-52]. Les pérovskites d'halogénure ont impressionné la communauté scientifique par leurs propriétés susmentionnées (mentionnées dans la section précédente) qui sont très intéressantes pour des applications photovoltaïques potentielles. Cependant, la toxicité du plomb et l'instabilité en présence d'humidité, de lumière solaire et de conditions humides sont responsables de la non-commercialisation et de la non-industrialisation des matériaux pérovskites à base d'halogénure de plomb. C'est pourquoi les chercheurs tentent de trouver des alternatives aux pérovskites à base de plomb et de développer des pérovskites d'halogénure sans plomb pour une application et une capitalisation à grande échelle.

I.5. Conception de pérovskites sans plomb

En ce qui concerne la toxicité du plomb, le remplacement des ions plomb par d'autres cations métalliques homovalents ayant des configurations électroniques similaires est une excellente approche [53]. À cet égard, l'étain et le germanium peuvent être des alternatives potentielles car ils appartiennent au même groupe dans le tableau périodique. Cependant, leur faible stabilité dans les états divalents les empêche de former des structures de réseau pérovskite 3D idéales. Ces matériaux sont moins stables par rapport à leurs analogues en plomb. En raison de l'effet de pair inerte, les états +2 de l'étain et du germanium sont moins stables que les états

d'oxydation +4 correspondants, ce qui a un impact négatif sur leurs applications photovoltaïques [54]. Une large gamme d'ions métalliques, tels que Ca, Pd, Cd, Hg, Ba, Be, Pt, Ni, Co, Zn, Mn, Fe et Sr avec des états d'oxydation divalents stables peuvent être considérés comme des substituts du plomb. Cependant, tous les ions métalliques ne sont pas respectueux de l'environnement (Cd, Hg) et ne conviennent pas aux applications photovoltaïques en raison de leur bande interdite élevée (Be, Ca, Ba, Sr). Compte tenu de tous ces éléments, le Co, le Ni, le Mn et le Zn sont les candidats les plus prometteurs [55-56].

La substitution hétérovalente du plomb peut donner lieu à des pérovskites à couches 3D, 2D et 0D (Fig. (I.3) (b) et (c)). Le plomb peut être remplacé par des cations métalliques tétravalents (B^{+4}) tels que Sn^{+4} et Pd^{+4} , conduisant à la formation de pérovskites de type A_2BX_6 [57a-b]. En outre, deux cations métalliques trivalents (Bi^{+3} , Sb^{+3}) peuvent également remplacer trois ions de plomb pour produire des composés stratifiés $A_3B_2X_9$ (Fig. (I.3) (b) et (d)). Récemment, la recherche sur les pérovskites doubles a pris une importance considérable en raison de leur plus grande stabilité et de leur nature non toxique par rapport aux pérovskites d'halogénure de plomb. Le remplacement de deux ions divalents de plomb par des cations hétérovalents, c'est-à-dire un cation trivalent et un cation monovalent, conduit à la formation de pérovskites doubles. Les pérovskites doubles ont la formule générale $A_2BB'X_6$ (Fig. (I. 3) (a)), où B est un cation monovalent (Ag^+ , Cu^+) et B' un ion métallique trivalent (Bi^{+3} , In^{+3} , Sb^{+3}). Les deux ions divalents toxiques du plomb sont remplacés par des ions métalliques monovalents (B) et trivalents (B') non toxiques dans les pérovskites doubles qui neutralisent la charge globale dans le réseau pérovskite comme les pérovskites conventionnelles [57c-g]. Les pérovskites doubles sont appelées ainsi parce que leur cellule unitaire est double de celle des pérovskites d'halogénure de plomb. Parmi toutes les structures possibles de pérovskites sans plomb, les pérovskites doubles sont devenues incontournables en raison de leur grande stabilité et de leurs propriétés optoélectroniques, ce qui ouvre une nouvelle voie dans le domaine des applications optoélectroniques.

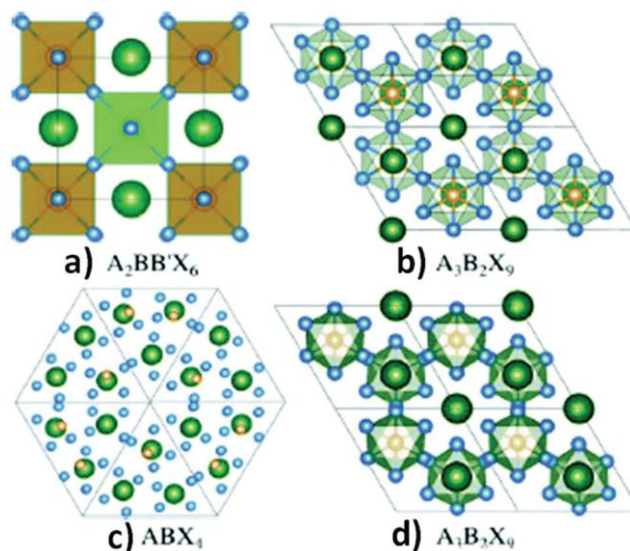


Figure (I.3) : (a) pérovskites doubles, (b) pérovskites 2-D, (c) pérovskites 0-D et (d) polymorphes [58]. Copyright 2017, American Chemical Society.

Contrairement aux pérovskites d'halogénure de plomb, très peu d'articles de synthèse ont été publiés sur les pérovskites doubles d'halogénure sans plomb concernant leur synthèse, leur caractérisation et leurs applications. Sargent *et al.* ont rapporté le développement des structures et de la stabilité des pérovskites doubles [58]. Liao *et al.* ont abordé les progrès des pérovskites sans plomb [59]. Tesfemichale *et al.* ont publié un article couvrant les propriétés électroniques et optiques des pérovskites hybrides sans plomb pour les applications optoélectroniques [60]. Les pérovskites inorganiques en couches et sans plomb ont été étudiées pour diverses applications photovoltaïques telles que les DEL, les lasers et les cellules solaires [61]. Nag *et al.* ont mis en évidence avec succès les aspects futurs des nanocristaux de pérovskite double Cs_2AgBiX_6 [62]. De nombreuses études ont été réalisées pour améliorer la stabilité et ajuster la bande interdite [58]. Des approches théoriques et expérimentales récentes sur les propriétés optiques, électroniques et de défaut des matériaux pérovskites ont été discutées dans le rapport de Xiao *et al.* [63]. Fan *et al.* se sont concentrés sur la synthèse et les propriétés des points quantiques de pérovskite sans plomb [64]. Parmi toutes les formations possibles de matériaux pérovskites doubles, Cs_2AgBiX_6 a été largement exploré. En outre, $Cs_2AgInCl_6$, $Cs_2AgSbCl_6$, et $Cs_2CuSbCl_6$ ont également attiré l'attention en raison de leurs considérables propriétés.

I.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des pérovskites doubles d'halogénure sans plomb sont obtenues à partir de leurs propriétés de captage de la lumière visible. Les propriétés optiques sont étudiées à partir de plusieurs caractérisations optoélectroniques telles que les bandes interdites, les coefficients d'absorption, les rendements quantiques de photoluminescence et les durées de vie. La bande interdite d'un matériau pérovskite est inversement proportionnelle au seuil d'absorption. Par conséquent, les pérovskites ayant des bandes interdites plus élevées tendent à présenter une absorption étroite. En général, les matériaux pérovskites présentent des bandes interdites directes et indirectes. La transition de bande interdite des pérovskites à base d'halogénures de plomb semble principalement due au transfert de charge entre le ligand et le métal, où les orbitales p des halogénures prédominent en tant que maximum de la bande de valence (VBM). Le transfert de charge se produit du maximum de la bande de valence vers le minimum de la bande de conduction (CBM), qui a un caractère d'orbitale p dans la plupart des cas. La configuration électronique du Pb^{+2} ($6s^26p^0$) permet à l'orbitale $6s$ remplie de se mélanger efficacement avec l'orbitale $5p$ de l'ion halogénure dans la bande de valence, où l'orbitale $6p$ vacante du plomb joue le rôle de bande de conduction [76]. Les calculs DFT ont révélé que cette composition des maxima de la bande de valence et des minima de la bande de conduction contribue à la longue durée de vie des porteurs et aux états défectueux peu profonds du matériau, tandis que la forte densité d'états basée sur l'orbitale p près des bords de la bande est responsable de la forte absorption [77a-b].

I.6.1. Propriétés optiques des microcristaux de pérovskite double

La pérovskite double hybride métallique $\text{MA}_2\text{KBiCl}_6$ présente deux bords dans son spectre de réflectance [65]. Le diagramme de Tauc détermine la valeur apparente de la bande interdite optique. Le spectre UV visible présente deux bords à 3.04 et 3.37 eV pour la pérovskite double $\text{MA}_2\text{KBiCl}_6$. Yin *et al.* ont étudié les propriétés optiques et électroniques des pérovskites doubles de chalcogénures en calculant les structures de bandes aux niveaux PBE [66]. Grâce à la densité partielle des états, ils ont établi qu'un couplage sans liaison se produit entre la paire solitaire $5s$ du Sb et le S $3s$ au niveau VBM similaire à celui du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ils ont signalé des bandes interdites très faibles pour ces matériaux. Bien qu'une bande interdite indirecte ne convienne pas aux applications des cellules solaires en raison de la faible absorption optique au bord de la bande, les doubles pérovskites rapportées ont de faibles bandes interdites (ΔE_g), facilitant le transport des électrons et des trous, ce qui est propice aux performances des cellules. Jusqu'à présent, nous avons examiné les propriétés

optoélectroniques des pérovskites doubles hybrides. Nous allons maintenant examiner les propriétés optiques des pérovskites doubles d'halogénures inorganiques purs.

Karunadasa *et al.* ont rapporté un monocristal de pérovskite double rouge-orange ayant une durée de vie élevée [67]. Le matériau présente une bande interdite indirecte de 1.95 eV (Fig. (I.4) (a)), qui convient parfaitement dans une cellule solaire tandem pour le couplage avec un absorbeur Si. Le matériau présente une bande interdite indirecte dans la région d'absorption peu profonde commençant à 1.8 eV. Cette bande interdite est légèrement inférieure à celle du MAPbBr₃. À température ambiante, le matériau présente un faible pic de photoluminescence (PL) centré à 1.87 eV, ce qui indique qu'il suit une voie de recombinaison non radiative (Fig. (I.4) (b)). En diminuant la température du système, l'intensité de la PL augmente. À une température de 23 K, le pic PL est plus intense et décalé vers le bleu, ce qui est observé à 1.98 eV. Le matériau présente une durée de vie élevée de 660 ns (Fig. (I.4) (c)). Cette durée ne varie pas de manière significative entre le monocristal et l'échantillon de poudre. Il s'agit donc de la durée de vie fondamentale des porteurs du matériau.

Guistino *et al.* ont calculé les bandes interdites d'une série de pérovskites doubles qui se situent en dessous de 2.7 eV, considérés comme des bandes interdites indirectes [69]. Ils ont indiqué que la valeur de la bande interdite augmente avec le temps. Ils ont rapporté que la valeur de la bande interdite augmente de façon aléatoire en remontant les halogènes dans le tableau périodique. Ce phénomène est dû aux différents caractères des états électroniques aux bords de la bande. Le diagramme de Tauc de Cs₂AgBiCl₆ montre que la bande interdite indirecte se situe entre 2.3 et 2.5 eV. Le matériau produit une émission maximale à 575 nm ou 2,2 eV, ce qui est décalé vers le rouge par rapport au maximum d'absorption. En outre, la courbe de décroissance de la photoluminescence résolue dans le temps correspond à la courbe de décroissance exponentielle à deux temps, avec un temps de décroissance rapide de 15 ns et un temps de décroissance lent de 100 ns. Les auteurs ont signalé que les caractères Cl-*p* et Ag-*d* sont prédominants dans la structure de la bande électronique et les bords de la bande de conduction se divisent en deux bandes en raison du spin-orbite. McClure *et al.* ont rapporté que le Cs₂AgBiCl₆ et Cs₂AgBiBr₆ qui ont des bandes interdites directes et indirectes [70]. Le groupe de Woodward a signalé que le début des spectres d'absorption des pérovskites doubles n'est pas aussi net que celui des pérovskites d'halogénure de plomb en raison de leurs bandes interdites indirectes [70].

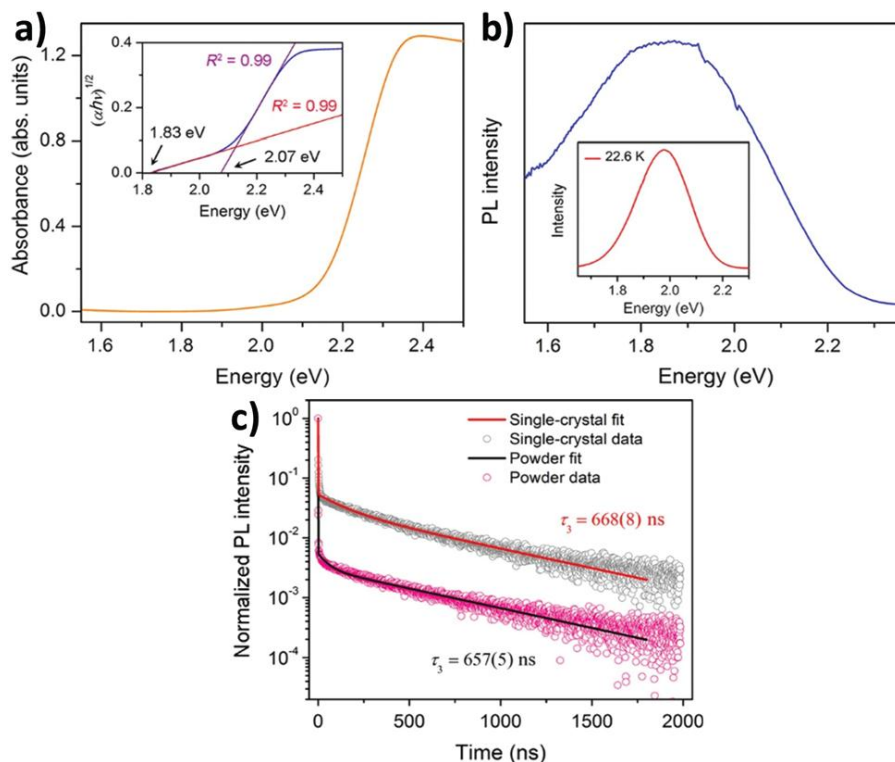


Figure (I. 4) : (a) Spectres d'absorption, (b) spectres PL et (c) courbes de décroissance PL de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite MCs respectivement [67]. Copyright 2016, American Chemical Society.

Les bandes interdites du $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ et du $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ étaient respectivement de 2.77 et 2.17 eV. Les auteurs ont calculé la valeur de la bande en utilisant l'équation de Kubelka-Munk, qui exprime l'absorbance en fonction de la réflectance. Kar *et al.* ont établi comment l'intensité de fluorescence des pérovskites doubles peut être augmentée uniquement par l'ajout d'eau. Ils ont rapporté que l'intensité de fluorescence des pérovskites doubles augmente progressivement par l'ajout d'eau parce que la molécule d'eau agit comme un ligand de surface avec l'acide oléique. L'eau, étant un solvant polaire, peut dissoudre les sels précurseurs plus efficacement et augmenter l'intensité PL et, par conséquent, la PLQY des matériaux [71].

Nag *et al.* ont signalé une émission dans le proche infrarouge en dopant des ions Yb dans des microcristaux de pérovskite double $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ [72]. Tous les microcristaux présentent un début d'absorption à 360 nm. Tous les microcristaux présentent un début d'absorption à 360 nm (Fig. (I. 5) (a)) de la bande interdite directe. Les auteurs ont indiqué qu'en raison de la présence de faibles pourcentages d'ions Yb dans les hôtes pérovskites, il n'y a pas de décalage dans les spectres d'absorption. Le dopage aux ions Yb entraîne une émission dans le proche infrarouge à 994 nm, qui augmente avec la concentration en dopant concentration de dopant (Fig. (I. 5) (b)). Les spectres PLE (Fig. (I. 5) (c)) ressemblent aux spectres UV, ce qui indique

qu'en cas d'excitation lumineuse, la pérovskite double pérovskite hôte transfère son énergie excitée aux électrons du dopant f qui subissent une transition électronique pour produire une émission dans le proche infrarouge à 994 nm. La dynamique de décroissance du PL révèle une courbe exponentielle unique (Fig. (I. 5) (d)) avec une longue durée de vie du matériau de 2.7 ms, qui est également une caractéristique de l'incorporation de Yb^{3+} dans le réseau pérovskite.

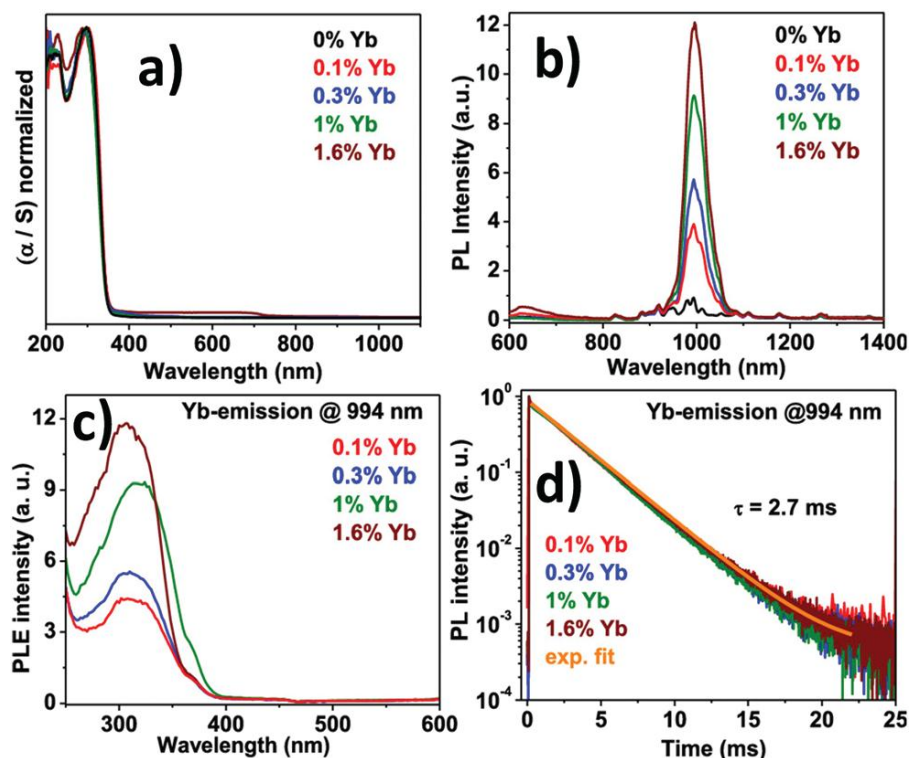


Figure (I. 5) : (a) Spectres d'absorption, (b) spectres PL, (c) spectres PLE et (d) dynamique de décroissance PL de $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double pérovskite dopés à l'Yb [72]. Copyright 2019, American Chemical Society.

Nag *et al.* ont également signalé l'augmentation de l'intensité de la fluorescence en dopant des ions Mn dans des microcristaux de pérovskite double $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ [73]. La valeur d'absorbance pour chaque échantillon était de 350 nm. Un changement intéressant a été observé dans la longueur d'onde d'émission entre la pérovskite double non dopée et la pérovskite double dopée au Mn. Le $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ non dopé présente une faible émission à 619 nm, alors que le dopage avec des ions Mn produit une forte émission centrée sur 632 nm avec une FWHM de 300 meV. Les pérovskites doubles dopées aux ions Mn ont des PLQY plus élevées jusqu'à 5 % par rapport aux échantillons non dopés. La transition d'un électron d de Mn de l'état ${}^4\text{T}_1$ à l'état ${}^6\text{A}_1$ est responsable de l'augmentation de l'intensité de la PL après dopage avec des ions Mn dans la double pérovskite. Le dopage au Mn entraîne également une

augmentation significative de la durée de vie des matériaux, qui atteint 974 ms. Cette durée de vie élevée s'explique par la transition interdite de spin de de l'état 4T_1 à l'état 6A_1 des électrons Mn d dans la double pérovskite $Cs_2AgInCl_6$ dopée au Mn^{+2} [73]. Liu *et al.* ont calculé la bande interdite de $Cs_2AgInCl_6$ à l'aide de la fonction Kubelka-Munk [74]. Le matériau se compose de deux bandes distinctes à 335 et 370 nm, avec une bande interdite directe de 3.23 eV. Sous une irradiation de 370 nm, la double pérovskite présente une large émission rouge à une longueur d'onde de 635 nm, qui semble due à des défauts photo-induits dans le $Cs_2AgInCl_6$. La courbe de décroissance biexponentielle du matériau présente une durée de vie plus lente de 16.3 ms et une période de décroissance plus longue de 100 ms. À l'aide de l'analyse PL dépendante de la puissance d'excitation, Liu *et al.* ont remarqué qu'un pic PL bien défini est observé à 596 nm à 0.28 ms, qui se déplace vers une longueur d'onde plus élevée en augmentant le temps de retard. Ce fait est attribué à la présence d'états de sous-gap remplis à cet instant.

Michaleis *et al.* ont indiqué comment la bande interdite indirecte des pérovskites doubles peut être réduite par dopage avec des ions métalliques hétérovalents [75a]. Le dopage avec des ions Cu^{+2} dans $Cs_2AgSbCl_6$ entraîne un changement spectaculaire de la bande interdite optique de la pérovskite double. La molécule mère présente une bande interdite indirecte de 2.65 eV dans le spectre de réflectance diffuse, qui diminue à 1.02 eV après dopage avec des ions Cu^{+2} dans la double pérovskite hôte. Un changement de couleur visuel radical est observé, du jaune au noir, par le dopage avec des ions Cu. La réduction de la bande interdite est également attribuée à l'absorption dans la région proche de l'infrarouge. En outre, le bord de bande du matériau dopé n'est pas net comme celui du matériau d'origine en raison des désordres du réseau. Guistino *et al.* ont rapporté un semi-conducteur perovskite double $Cs_2AgInCl_6$ à bande interdite directe qui passe du blanc à l'orange sous illumination UV en raison de changements électroniques ou structuraux photoinduits [76]. Cela se produit en raison de la forte sensibilité de la structure électronique de $Cs_2AgInCl_6$. Les auteurs ont rapporté le module carré de la fonction d'onde électronique aux bords de la bande, qui montre que le bas de la bande de conduction est associé aux états Cl-3p et In-5s/Ag-5s, tandis que le haut de la bande de valence est composé des états Cl-3p et In-4d/Ag-4d. Le matériau présente un premier maximum d'absorption à 380 nm ou 3.3 eV et une seconde bande d'absorption à 585 nm ou 2.1 eV. Il présente un pic PL bien défini centré sur 608 nm ou 2.04 eV avec une FWHM de 120 nm ou 0.37 eV. La double pérovskite rapportée présente une durée de vie de relaxation rapide de 1ns et un temps de décroissance lent pour une période de 6 ms. D'après la

littérature, la plupart des pérovskites doubles $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ se situent généralement dans la région de la bande interdite indirecte, tandis que $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ se situe dans la région de la bande interdite directe. Cependant, Bein *et al.* ont rapporté un film mince de pérovskite double $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ à bande interdite directe. Les spectres d'absorption du matériau présentent un pic autour de 550 nm de longueur d'onde, ce qui correspond à un E_g de 2.21 eV [77]. A étude de comptage de photons uniques corrélés dans le temps (TCSPC) montre que la poudre de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ a une durée de vie de 568 ns, tandis que le film a une période de décroissance de plus de 220 ns. L'intensité PL de la poudre de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ est atténuée d'environ 60 % sur TiO_2 , tandis que la réduction de l'intensité est observée à plus de 80 % en présence de spiro-OMeTAD. Jusqu'à présent, nous avons observé que plusieurs études révèlent un grand nombre de valeurs E_g , qui proviennent principalement de différentes procédures synthétiques ainsi que de méthodes de mesure variables.

I.7. La stabilité

Les pérovskites hybrides d'halogénure de plomb sont instables dans les conditions atmosphériques. Elles ont tendance à se dégrader en présence de chaleur, d'eau et de lumière solaire et se transforment facilement en leurs matériaux précurseurs correspondants. Les pérovskites d'halogénures inorganiques (CsPbBr_3) sont plus stables que les pérovskites d'halogénures de méthylammonium. Cependant, elles souffrent d'un problème de toxicité dû à la présence de cations de plomb toxiques. En outre, les pérovskites doubles sont plus stables en raison de leur capacité à résister à l'humidité et à la chaleur. Cependant, lorsque nous réfléchissons à la stabilité des pérovskites doubles à base d'halogénures, de nombreux facteurs tels que la stabilité thermodynamique, la stabilité mécanique, la stabilité chimique et la stabilité de l'appareil doivent être pris en compte. Les halogénures jouent un rôle important dans la thermodynamique des pérovskites doubles. En descendant le groupe, c'est-à-dire de Cl à I, la stabilité thermodynamique diminue [78-79].

I.8. Limites des pérovskites doubles

Les pérovskites doubles à base d'halogénures sans plomb ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur grande stabilité et de leur absorption-émission accordable dans l'ensemble des régions UV et visibles. En revanche, les pérovskites doubles présentent certaines limites qui constituent autant d'obstacles à une application commerciale à grande échelle dans le domaine des dispositifs optoélectroniques. Nous allons maintenant examiner ces facteurs.

- ✓ L'un des principaux inconvénients des pérovskites doubles est leur faible rendement quantique de photoluminescence. Plusieurs groupes se sont concentrés sur l'augmentation du PLQY des pérovskites doubles. Parfois, le dopage avec un autre ion métallique ou l'ajout d'eau pendant la synthèse peut entraîner une augmentation du PLQY des pérovskites doubles dans une certaine mesure en supprimant le défaut de surface.
- ✓ Les pérovskites doubles ont généralement une structure cubique stable. Cependant, la cellule unitaire cubique restreint parfois l'interaction orbitale, ce qui conduit à une bande de conduction étroite et à une large bande interdite.
- ✓ La préparation des pérovskites doubles nécessite une température élevée, ce qui complique dans une certaine mesure la fabrication des dispositifs.
- ✓ Habituellement, les spectres PL des pérovskites doubles sont larges par nature et se composent de valeurs FWHM importantes. Par conséquent, il est difficile d'obtenir une pureté de couleur dans les coordonnées CIE.
- ✓ Afin de comprendre le processus de transfert de charge, la dynamique des porteurs de charge doit être étudiée plus en profondeur.
- ✓ La réduction dimensionnelle des pérovskites doubles peut aider à surmonter les problèmes de structures électroniques et les résultats de la transition de la bande interdite.
- ✓ La morphologie (taille et forme) des pérovskites d'halogénure pourrait être facilement ajustée. Il est difficile d'ajuster facilement la morphologie des pérovskites doubles.
- ✓ Nous devons contrôler avec précision les quantités de matériaux de départ pendant la formation des pérovskites doubles. En outre, l'ingénierie des composants pourrait être possible en dopant avec des éléments de terre rare, ce qui pourrait entraîner un changement significatif des propriétés optiques.

Malgré tous ces obstacles, les pérovskites doubles ont récemment suscité un intérêt considérable dans la recherche et se sont imposées comme des alternatives prometteuses aux pérovskites à base d'halogénure de plomb. Au-delà des applications dans les cellules solaires, les pérovskites doubles peuvent être utilisées avec succès dans les capteurs, la photocatalyse, les DEL, les photodétecteurs, les détecteurs de rayons X, etc.

Références :

- [1] Z. A. Borg Schulte, L. Sachlappbach, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co* (2008) ISBN:978-3-527-30817-0.
- [2] J. R. Petit, *Nature* 399 (1999) 429–436.
- [3] P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 4206–4272.
- [4] V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 1518–1535.
- [5] J. F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 1664–1676.
- [6] M. C. Weidman, A. J. Goodman, W. A. Tisdale, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 5019–5030.
- [7] C. K. Moller, *Nature*, 182 (1958) 1436.
- [8] J. Wang, J. Dong, F. Lu, C. Sun, Q. Zhang, N. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 23563–23576.
- [9] S. Demic, A. N. Ozcivan, M. Can, C. Ozbek, M. Kara kaya, *Intech, Rijeka, Croatia*, (2017) 277–304.
- [10] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6050–6051.
- [11] (a) Z. G. Xiao, R. A. Kerner, L. F. Zhao, N. L. Tran, K. M. Lee, T. W. Koh, G. D. Scholes, B. P. Rand, *Nat. Photonics*, 11 (2017) 108–115; (b) T. Chen, Y. Xu, Z. Xie, W. Jiang, L. Wang, W. Jiang, *Nanoscale*, 12 (2020) 9569–9580.
- [12] I. L. Braly, D. W. deQuilettes, L. M. Pazos-Outo'n, S. Berke, M. E. Ziffer, D. S. Ginger, H. W. Hillhouse, *Nat. Photonics*, 12 (2018) 355–361.
- [13] (a) P. Bansal, Y. Khan, P. Kar, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 3508–3511; (b) P. Bansal, P. Kar, *Chem. Commun.*, 55 (2019) 6543–6546; (c) P. Bansal, Y. Khan, P. Kar, *New J. Chem.*, 43 (2019) 4116–4122; (d) A. K. Sharma, P. Bansal, G. K. Nim, P. Kar, *Part. Syst. Charact.*, 36 (2019) 1900328; (e) H. Shankar, P. Bansal, W. W. Yu, P. Kar, *Chem – Eur. J.* 26 (2020) 12242–12248.
- [14] J. F. Liao, W. Q. Wu, J. X. Zhong, Y. Jiang, L. Wang, D. B. Kuang, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 9025–9033.
- [15] J. Qian, B. Xu, W. Tian, *Org. Electron.* 37 (2016) 61–73.
- [16] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, R. G. Palgrave, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4548–4556.
- [17] T. J. Huang, Z. X. Thiang, X. Yin, C. Tang, G. Qi, H. Gong, *Chem.– Eur. J.*, 22 (2016) 2146–2152.
- [18] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 14 (1926) 477–485.

- [19] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 64 (2008) 702–707.
- [20] G. K. Nim, P. Bansal, P. Kar, *ACS Omega* 4 (2019) 15678–15683.
- [21] M. Johnson, P. Lemans, *Crystallography, chemistry of perovskites*, in *Handbook of magnetism, advanced magnetic materials*, Wiley Online Library, (2007) DOI: 10.1002/9780470022184.hmm411.
- [22] J. I. Uribe, D. Ramirez, J. M. Osorio-Guille'n, J. Osorio, F. Jaramillo, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 16393–16398.
- [23] G. Kieslich, S. Sun, A. K. Cheetham, *Chem. Sci.* 5 (2014) 4712–4715.
- [24] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. Seok, *Science*, 356 (2017) 1376–1379.
- [25] T. Fang, T. Wang, X. Li, Y. Dong, S. Bai, J. Song, *Sci. Bull.* 66 (2021) 36–43.
- [26] (a) Q. Li, L. Zhang, Z. Chen, Z. Quan, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 16089–16108; (b) Y. Dong, X. Tang, Z. Zhang, J. Song, T. Niu, D. Shan, H. Zeng, *Matter* 3 (2020) 273–286; (c) X. Liu, Z. Wu, T. Guan, H. Jiang, P. Long, X. Li, C. Ji, S. Chen, Z. Sun, J. Luo, *Nat. Commun.* 12 (2021) 5502; (d) Y. Ma, J. Wang, W. Guo, S. Han, J. Xu, Y. Liu, L. Lu, Z. Xie, J. Luo, Z. Sun, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2103012.
- [27] (a) K. B. Lin, J. Xing, L. N. Quan, F. Pelayo, G. de Arquer, X. Gong, J. Lu, L. Xie, W. Zhao, D. Zhang, C. Yan, W. Li, X. Liu, Y. Lu, J. Kirman, E. H. Sargent, Q. Xiong, Z. Wei, *Nature* 562 (2018) 245–248; (b) R. Sun, P. Lu, D. Zhou, W. Xu, N. Ding, H. Shao, Y. Zhang, D. Li, N. Wang, X. Zhuang, B. Dong, H. Song, X. Bai, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 2131–2139; (c) L. Xu, J. Li, B. Cai, J. Song, F. Zhang, T. Fang, H. Zeng, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3902.
- [28] (a) Y. Huang, T. Liu, C. Liang, J. Xia, D. Li, H. Zhang, A. Amini, G. Xing, C. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 2000863; (b) M. H. Li, S. C. Liu, F. Z. Qiu, Z. Y. Zhang, D. J. Xue, J. S. Hu, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2000501.
- [29] (a) H. Zhou, J. Zeng, Z. Song, C. R. Grice, C. Chen, Z. Song, D. Zhao, H. Wang, Y. Yan, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 2043–2048; (b) L. Xuhai, Y. Dejian, C. Fei, L. Xiaoming, J. Jianping, C. Jun, S. Xiufeng, Z. Haibo, *Small* 13 (2017) 1700364.
- [30] X. S. Tang, Z. P. Hu, W. Yuan, W. Hu, H. Shao, D. Han, J. Zheng, J. Hao, Z. Zang, J. Du, Y. Leng, L. Fang, M. Zhou, *Adv. Opt. Mater.* 5 (2017) 1600788.
- [31] X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7383.
- [32] X. S. Tang, S. Han, Z. Q. Zu, W. Hu, D. Zhou, J. Du, Z. Hu, S. Li, Z. Zang, *Front. Phys.* 5 (2018) 69.

- [33] C. Zhang, B. Wang, W. Li, S. Huang, L. Kong, Z. Li, L. Li, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1138.
- [34] (a) X. Liu, J. Gao, W. Liu, Q. Wang, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 152693; (b) B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis, H.-G. Boyen, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500477.
- [35] N. A. Manshor, Q. Wali, K. K. Wong, S. K. Muzakir, A. Fakhruddin, L. Schmidt-Mende, R. Jose, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 21629–21639.
- [36] G. Niu, X. Guo, L. Wang, *J. Mater. Chem. A3* (2015) 8970–8980.
- [37] J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1530–1538.
- [38] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. Seok, *Nano Lett.* 13 (2013) 1764–1769.
- [39] Y. Zhang, M. I. Saidaminov, I. Dursun, H. Yang, B. Murali, E. Alarousu, E. Yengel, B. A. Alshankiti, O. M. Bakr, O. F. Mohammed, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 961–965.
- [40] (a) Q. Zhang, F. Hao, J. Li, Y. Zhou, Y. Wei, H. Lin, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 425–442; (b) H. Needleman, *Annu. Rev. Med.* 55 (2004) 209–222.
- [41] J. Bressler, K.-a. Kim, T. Chakraborti, G. Goldstein, *Neurochem. Res.* 24 (1999) 595–600.
- [42] P.-C. Hsu, Y. L. Guo, *Toxicology* 180 (2002) 33–44.
- [43] H. L. Clever, F. J. Johnston, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9(1980) 751–784.
- [44] A. H. Slavney, R. W. Smaha, I. C. Smith, A. Jaffe, D. Ume Yama, H. I. Karunadasa, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 46–55.
- [45] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* 395 (1998) 677–680.
- [46] S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T. H. Shin, Y.-W. Ju, H. Y. Jeong, J. Shin, J. T. S. Irvine, G. Kim, *Nat. Mater.* 14 (2014) 205–209
- [47] Y. Liu, Z. Wang, J.-P. M. Veder, Z. Xu, Y. Zhong, W. Zhou, M. O. Tade, S. Wang, Z. Shao, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702604.
- [48] S. Yoo, A. Jun, Y.-W. Ju, D. Odkhuu, J. Hyodo, H. Y. Jeong, N. Park, J. Shin, T. Ishihara, G. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 13064–13067.
- [49] R. N. Mahato, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 09D714.
- [50] J.-W. G. Bos, J. P. Attfield, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004) 2248–2252.
- [51] Y. Moritomo, S. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69 (2000) 1723–1726.

- [52] D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini, T. N. Guru Row, *Solid State Commun.* 114 (2000) 465–468.
- [53] (a) A. Jha, P. Bansal, G. K. Nim, P. Kar, *Opt. Mater.*, 2021, 111, 110660; (b) J. Huang, T. Lei, M. Siron, Y. Zhang, S. Yu, F. Seeler, A. Dehestani, L. N. Quan, K. Schierle-Arndt, P. Yang, *Nano Lett.* 20 (2020) 3734–3739.
- [54] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061–3068.
- [55] M. R. Filip, F. Giustino, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 166–173.
- [56] H. Shankar, S. Ghosh, P. Kar, *J. Alloys Compd.* 844 (2020) 156148.
- [57] (a) Z. Tan, Y. Chu, J. Chen, J. Li, G. Ji, G. Niu, L. Gao, Z. Xiao, J. Tang, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2002443; (b) A. Karmakar, S. Mukhopadhyay, P. G. B. Gachod, V. A. Mora-Gomez, G. M. Bernard, A. Brown, V. K. Michaelis, *Chem. Mater.* 33 (2021) 6078–6090; (c) Z. Xiao, W. Meng, J. Wang, Y. Yan, *ChemSusChem*, 9 (2016) 2628–2633; (d) A. Noculak, V. Morad, K. M. McCall, S. Yakunin, Y. Shynkarenko, M. Wo`rle, M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.* 32 (2020) 5118–5124; (e) A. Karmakar, G. M. Bernard, A. Meldrum, A. O. Oliynyk, V. K. Michaelis, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 10780–10793; (f) C.-Y. Wang, P. Liang, R.-J. Xie, Y. Yao, P. Liu, Y. Yang, J. Hu, L. Shao, X. W. Sun, F. Kang, G. Wei, *Chem. Mater.* 32 (2020) 7814–7821; (g) S. Ghosh, G. K. Nim, H. Shankar, P. Kar, *New J. Chem.* 45 (2021) 22691–22696.
- [58] A. Jain, O. Voznyy, E. H. Sargent, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 7183–7187.
- [59] F. Igbari, Z.-K. Wang, L.-S. Liao, *Adv. Mater.* (2018) 1802697.
- [60] M. Roknuzzaman, C. Zhang, K. (Ken) Ostrikov, A. Du, H. Wang, L. Wang, T. Tesfamichae, *Sci. Rep.* 9 (2019) 718.
- [61] (a) A. Fakharuddin, U. Shabbir, W. Qiu, T. Iqbal, M. Sultan, P. Heremans, L. Chmidt-Mende, *Adv. Mater.* (2019) 1807095; (b) G. Longo, S. Mahesh, L. R. Buizza, A. D. Wright, A. J. Ramadan, M. Abdi-Jalebi, P. K. Nayak, L. M. Herz, H. J. Snaith, *ACS Energy Lett.*, 5(2020) 2200–2207; (c) J. Euvrard, X. Wang, T. Li, Y. Yan, D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 4049–4054; (d) W. Lin, G. Chen, E. Li, L. He, W. Yu, G. Peng, H. Chen, T. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 43967–43975; (e) X. Wang, K. Li, H. Xu, N. Ali, Y. Wang, Q. Shen, H. Wu, *Chem. Commun.* 56 (2020) 7917–7920; (f) T. Wang, D. Yue, X. Li, Y. Zhao, *Appl. Catal. B* 268 (2020) 118399.
- [62] V. K. Ravi, N. Singhal, A. Nag, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 21666–21675.

- [63] Z. Xiao, Z. Song, Y. Yan, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1803792. 67 Q. Fan, G. V. Biesold McGee, Q. Xu, S. Pan, J. Peng, J. Ma, Z. Lin, *Angew. Chem.* 59 (2020) 1030–1046.
- [64] Q. Fan, G. V. Biesold McGee, Q. Xu, S. Pan, J. Peng, J. Ma, Z. Lin, *Angew. Chem.* 59 (2020) 1030–1046.
- [65] F. Wei, Z. Deng, S. Sun, F. Xie, G. Kieslich, D. M. Evans, M. A. Carpenter, P. D. Bristowea, A. K. Cheetham, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 328–332.
- [66] Q. Sun, H. Chen, W.-J. Yin, *Chem. Mater.*, 2019, 31, 244–250.
- [67] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, H. I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2138–2141.
- [68] L.-Z. Lei, Z.-F. Shi, Y. Li, Z.-Z. Ma, F. Zhang, T.-T. Xu, Y.-T. Tian, D. Wu, X.-J. Lia, G.-T. Du, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 7982–7988.
- [69] G. Volonakis, M. R. Filip, A. A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H. J. Snaith , F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1254–1259.
- [70] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1348–1354.
- [71] S. Ghosh, G. K. Nim, P. Bansal, P. Kar, *J. Colloid Interface Sci.* 582 (2021) 1223–1230.
- [72] Y. Mahor, W. J. Mir, A. Nag, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 15787–15793.
- [73] N. K. Nandha, A. Nag, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 5205–5208.
- [74] J. Zhou, Z. Xia, M. S. Molokeev, X. Zhang, D. Peng, Q. Liu, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 15031–15037.
- [75] (a) A. Karmakar, M. S. Dodd, S. Agnihotri, E. Ravera, V. K. Michaelis, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 8280–8290; (b) Q. Liao, J. Chen, L. Zhou, T. Wei, L. Zhang, D. Chen, F. Huang, Q. Pang, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 8392–8398. 81 G. Volonakis, A. A. Haghighirad, R. L. Milot, W. H. Sio, M. R. Filip, B. Wenger, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8 (2017) 772–778.
- [76] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater.* 67 (2003) 155405.
- [77] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, T. Bein, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 19972–19981.
- [78] X. Zhao, J. Yang, Y. Fu, D. Yang, Q. Xu, L. Yu, S.-H. Wei, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(2017) 2630–2638.
- [79] X.-G. Zhao, D. Yang, Y. Sun, T. Li, L. Zhang, L. Yu, A. Zunger, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 6718–6725.

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. 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.

II.2. Equation 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 :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-1})$$

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.

Avec : ($\vec{r}_i = 1 \dots Ne$) représente les coordonnées des électrons, Ne est le nombre d'électrons et ($\vec{R}_{N\alpha} = 1 \dots N\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, $N\alpha$ est le nombre des atomes dans le système. Alors la fonction propre peut être écrit sous la forme suivante :

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

- 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 :

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

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

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

- $U_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}$: est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux (z_{α} et z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β). (II-7)

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

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

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

L'équation de Schrödinger (I-1) contient $3 \times (Z+1) \times N_{\alpha}$ variables, N_{α} étant le nombre d'atomes du cristal. Puisqu'on trouve dans $1cm^3$ 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.

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 » [1] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [2].

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 [3]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [4].

L'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 noyaux au repos.

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

L'équation (I-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 (I-12) à un problème à un seul corps, comme le montre l'approximation de Hartree-Fock [5,6].

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 :

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

Tel que :

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

$U_i(\vec{r}_i)$: est 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 :

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

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

Avec

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

Le système d'équation (I-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 [7], 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.

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

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 qu'avec peu d'électron comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, mais pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le principe fondamental de cette théorie (la *DFT*) c'est que toutes les propriétés physico-chimiques d'un système physique à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. Du point de vue historique, l'origine de la *DFT* revient au modèle théorique développé par *Thomas* et *Fermi* [8, 9] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de *Hohenberg* et *Kohn* [10] d'une part et *Kohn* et *Sham* [11] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la *DFT* moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de *Thomas-Fermi* est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, *Hohenberg* et *Kohn* [10] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la *DFT* telle qu'elle est admise aujourd'hui.

II.5.1. L'approche de *Thomas-Fermi*

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de la densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes [12]. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- L'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec les noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron

uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [9] :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5}}{10m} \quad (\text{II-21})$$

C'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (LDA-DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [13] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [14].

➤ *Théorème 01 :*

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-22})$$

$$F(\rho) = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle \quad (\text{II-23})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur, et φ est la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré.

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F(\rho)$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II-24})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

À travers ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

➤ **Théorème 02 :**

Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-25})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho_0)$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.5.3. 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 [11] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: est 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 :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{II-27})$$

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 :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-28})$$

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

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-29})$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons est donnée par :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

II.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-31})$$

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

C_{ij} : sont 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 :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II-32})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II-33})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II-34})$$

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 [15].

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ Kohn et Sham proposaient dès 1965, l'approximation de la densité locale (LDA) [16], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-35})$$

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 :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-36})$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{II-37})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [17] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II-38})$$

II.6.1.1. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations

$\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité. Le système et ε_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [18,19] :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA} (\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-39})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LSDA} (\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la *LDA* reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (*GGA*, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-40})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type *GGA* permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA*. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20, 21]. Les calculs du volumes d'équilibre et les modules de compressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en *GGA* qu'en *LSDA*, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats *LSDA* [22].

II.6.3. L'approximation mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [23] 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 *LDA* et *GGA*. 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 [24], sous la forme suivante

$$V_{X\sigma}^{mbj}(r) = CV_{X\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{II-41})$$

Avec :

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

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

$V_{X\sigma}^{mbj}(r)$: est 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. 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 :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-42})$$

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

II.7. L'auto-cohérence dans les calculs

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la Figure (II.1). En introduisant une densité de départ ρ_{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ (H représente la matrice Hamiltonienne et S est la matrice de recouvrements) est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho-normales. Une nouvelle densité ρ_{out} est calculée en utilisant l'équation (I-25), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-43})$$

i : Représente la I^{eme} itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

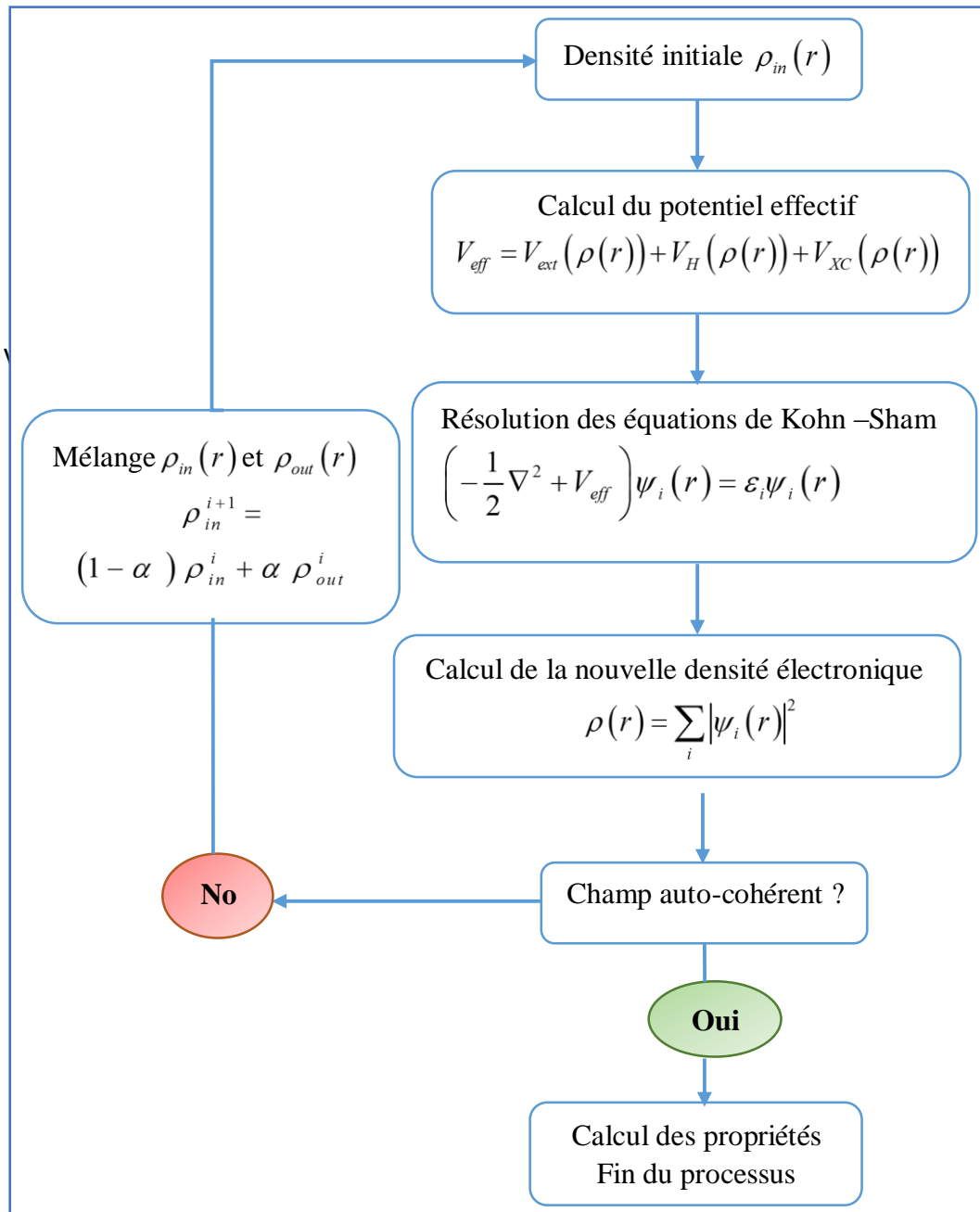


Figure (II.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham.

Références :

- [1] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press, Oxford*, (1989)
- [2] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.
- [3] Frank Jensen, 2nd ed, *Wiley* (2007).
- [4] J.M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [5] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock. *Z. Phys* 62 (1930) 795.
- [7] I. Hernández calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [9] E. Fermi. *Z. Phys.* 48 (1928) 3.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [12] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc* 23 (1927) 542.
- [13] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [15] 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).
- [16] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [17] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [18] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [19] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [22] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [23] F. Tran et P. Blaha, *Phys Rev.Lett* 102 (2009) 226401.
- [24] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

Chapitre III :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (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 avec un potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul est présentée dans les sections suivantes.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2-3] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [4]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} V(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{M.T} \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential-LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leurs principes, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans l'article de Slater 2, l'idée qui est l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à la proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, à séparer l'espace en deux régions :

1. Une région interne des sphères atomiques S de rayon $R.M.T$ qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée Muffin-Tin sphère (nid d'abeille).

2. La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle.

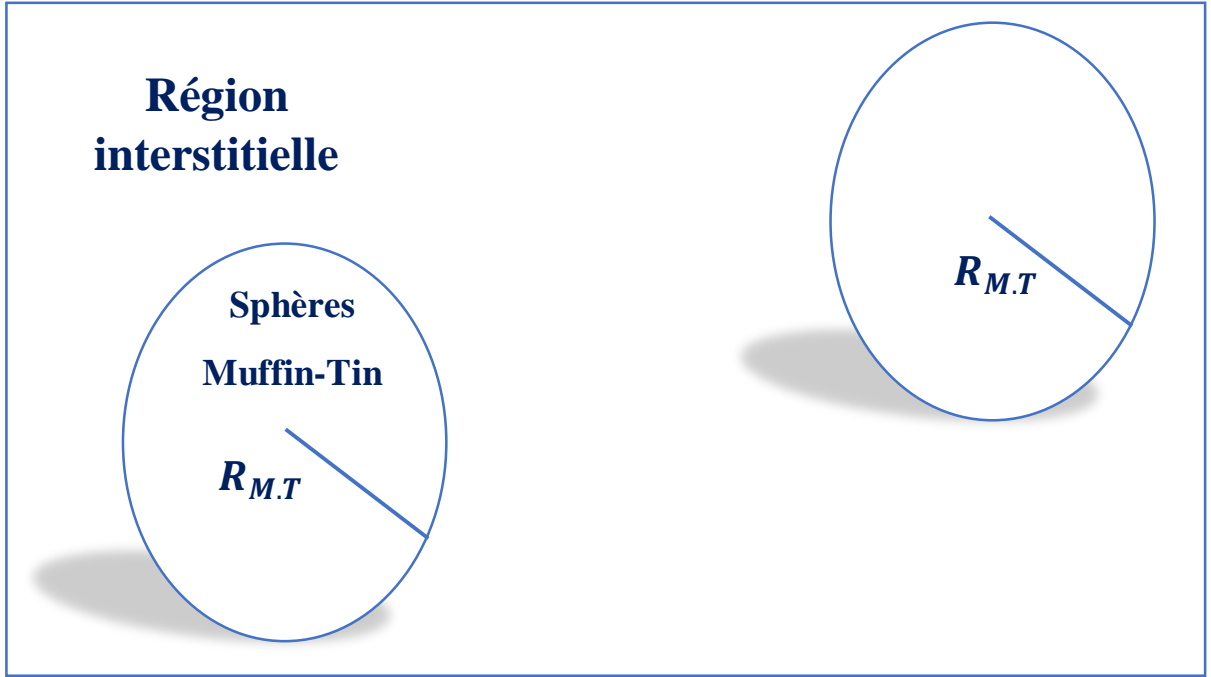


Figure (III. 1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon $R_{M.T}$ et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

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

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > R_{M.T} \end{array} \right\} \quad \text{(III-2)}$$

Avec :

$R_{M.T}$: Rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm} : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{(III-3)}$$

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

E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{III-4})$$

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-4) et en l'intégrant par parties.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère M.T, 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant le paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère M.T, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions des ondes planes. Afin de

surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [6] et par Andersen [1].

III.3.1. Principe de la méthode FP-LAPW

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 sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

Où :

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

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

Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction $U_l(r)$ en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{III-8})$$

Où : $O\left((E - E_l)^2\right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $O(E - E_l)^2$, $O(E - E_l)^4$ respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En

général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère M.T ne se posera pas dans la méthode LAPW.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $(E - E_0)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $(E - E_0)^4$ 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 excepté 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.5.1. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. 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 $4f$

[7,8] et les métaux de transition [9,10]. 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 (voir Figure (III.2)).
- ❖ Soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

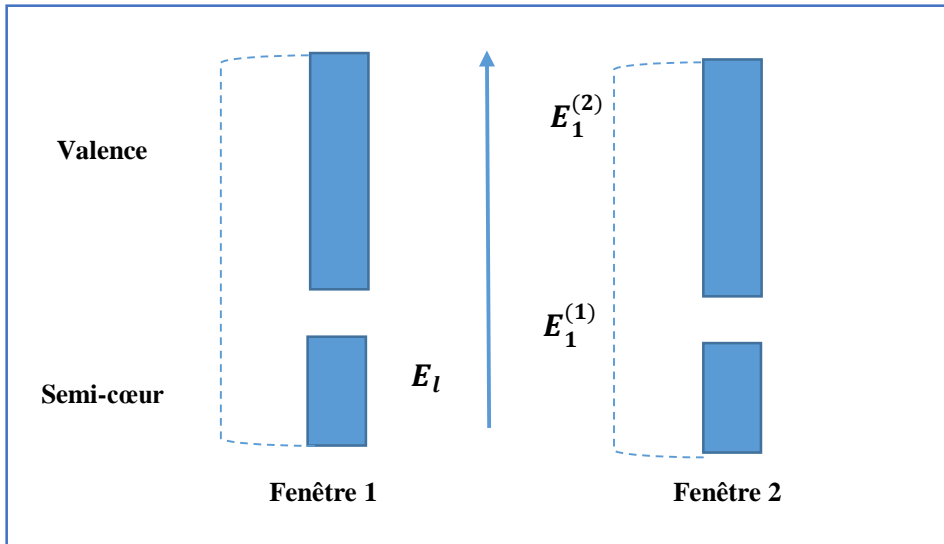


Figure (III.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

III.5.2. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [11] 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.

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \end{array} \right\} \begin{array}{l} r \rangle R_{M.T} \\ r \langle R_{M.T} \end{array} \quad (III-9)$$

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

III.5.3. 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 acquièrent toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [12] 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 :

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

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

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 , des 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.6. Le code *Wien2k*

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode $LAPW$, implémentée dans le code *Wien2k* [13]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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.

KGEN : 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. (III.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 Ryd 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 \bar{K} . Les vecteurs \bar{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 (moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States (*DOS*)), la structure de bandes, . . .

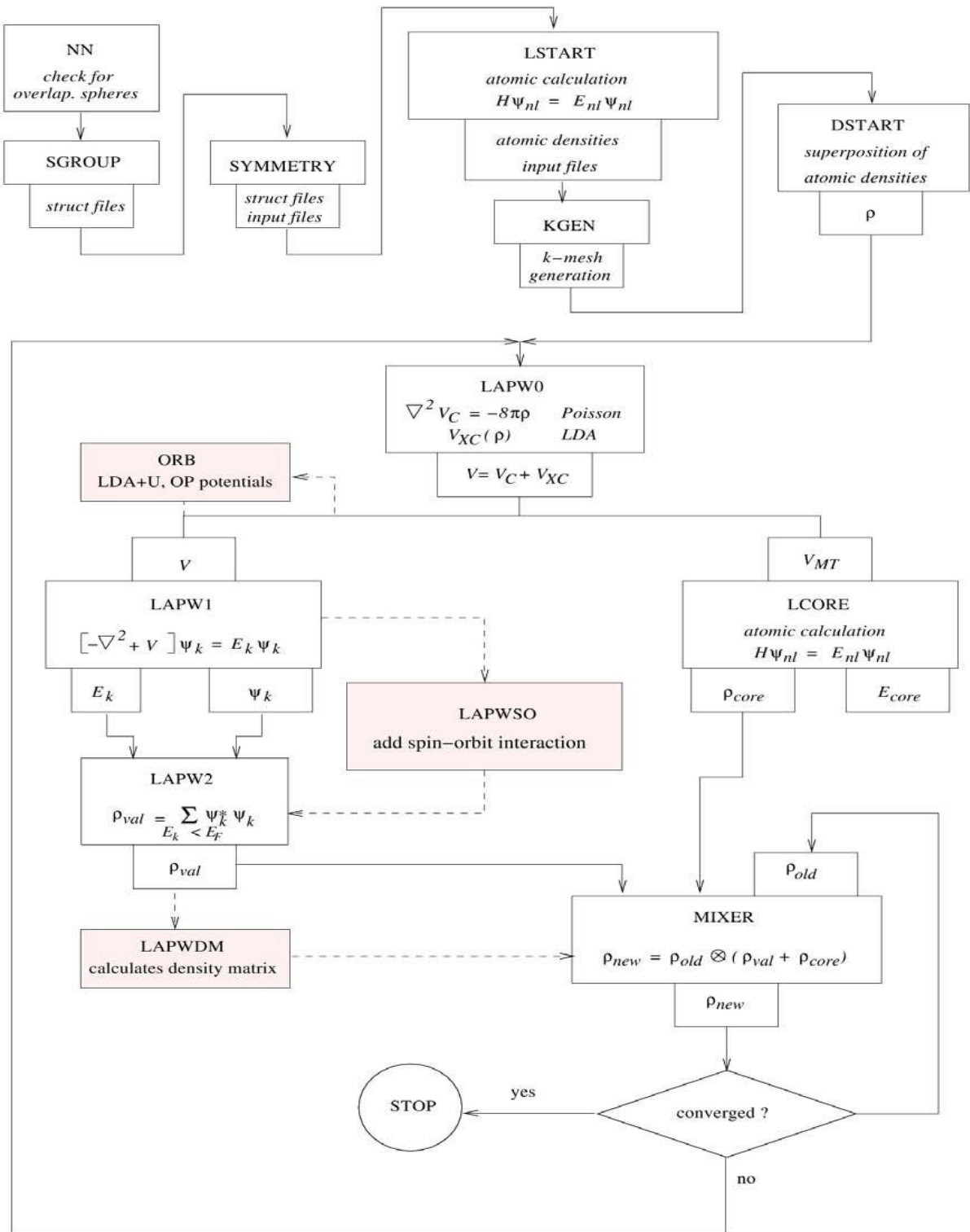


Figure (III.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [3] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1 (1964) 35.
- [4] T.L. Loucks, *New York* (1967).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24 (1981) 864.
- [6] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [7] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [8] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [9] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [10] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [11] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [12] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* **15** (2000) 114.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria) (2001).

Chapitre IV :

Présentation des 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, et la densité d'états totale et partielle), et les propriétés optiques (la constante diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction...) des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 dans la structure cubique à faces centrées (cfc). Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code *Wien2k*, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW avec un potentiel total dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir les approximations LDA, et GGA. 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 LAPW avec un potentiel total. 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 du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke, Ernzerhof (2008) [4] et l'approximation de la densité locale (LDA) [5]. 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) [6].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée des sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères Muffin-Tin), de rayons R_{MT} et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'ondes de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (*cutoff*) $R_{MT} * K_{max} = 9$ ($R_{M,T}$ est le plus petit rayon des sphères Muffin-Tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). On considère que les calculs auto-cohérents (*self-consistent*) sont convergés lorsque l'énergie totale est stable. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie soit stable à moins de 10^{-4} Ryd.

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k . Le nombre de points k choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. Pour l'intégration on utilise une maille de 1000 k -points dans la première zone de Brillouin. Les valeurs de R_{MT} sont prises dans la plage de 1.94-2.5 unité atomique ($a.u$) pour les atomes (Ba, Nb, Bi, Ta, Sb, S).

Les configurations électroniques pour les composés quaternaires Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 à l'état fondamental sont :

Ba: [Xe] $6s^2$

Nb: [Kr] $5s^1 4d^4$

Bi: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$

Ta: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^3$

Sb: [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^3$

S: [Ne] $3s^2 3p^4$

IV .3. Résultats et discussions

IV.3.1.1. Description structurale

La pérovskite idéale ABX_3 a une structure cubique avec une symétrie élevée de $Pm\bar{3}m$ contenant un type d'octaèdres, comme le montre la Figure (IV.1) (a). La pérovskite cubique double $A_2B^1B^2X_6$ appartient au groupe spatial $Fm\bar{3}m$ et peut être considérée comme ABX_3 en remplaçant le site B par B^1 et B^2 , ce qui donne deux types d'octaèdres alternant dans une structure cubique à face centrée en rock-salt, comme le montre la Figure (IV.1) (d). Géométriquement, pour une pérovskite cubique idéale, la longueur de la liaison A-X est égale à la $\sqrt{2}$ * longueur de la liaison B-X, qui est approximativement supposée être la somme de deux rayons ioniques. En réalité, les rayons ioniques correspondent rarement parfaitement, et le décalage entre la taille des cations et celle des anions est souvent décrit par le facteur de

tolérance de Goldschmidt $t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$, où r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques des ions A, B et X, respectivement.

Pour la pérovskite double $A_2B^1B^2X_6$, une moyenne des rayons des cations B a souvent été utilisée pour r_B . En général, les matériaux avec un facteur de tolérance de 0,9-1,0 ont une structure cubique idéale, et un facteur de tolérance de 0,71-0,9 donne une structure pérovskite déformée avec des octaèdres inclinés. Des structures non pérovskites sont

souvent formées lorsque le facteur de tolérance est beaucoup plus élevé (>1) ou plus bas ($<0,71$) [7]. Selon ces règles empiriques, 36 types de composés chalcogénures avec la formule $A_2M(III)M(V)X_6$ ($X = S/Se$) peuvent former des structures pérovskites déformées dans la mesure où les facteurs de tolérance se situent dans la région de 0.75-0.91.

En principe, il existe 15 phases de pérovskite déformées indépendantes de la symétrie. Selon les statistiques de Vasala, quatre phases dominent dans les pérovskites doubles d'oxyde, à savoir $a^0a^0c^-(I4/m)$, $a^0b^-b^-(I2/m)$, $a^-a^-a^-(R\bar{3})$ et $a^-b^+a^-(P2_1/n)$ (notation de Glazer avec symétrie de groupe d'espace entre parenthèses) [8]. Leurs structures cristallines sont illustrées à la figure S1, classées par dimensions d'inclinaison croissantes. Ils ont observé que les phases à trois inclinaisons ($P2_1/n$ et $R\bar{3}$) sont plus stables que les phases à deux inclinaisons ($I2/m$) et à une inclinaison ($I4/m$). Cela peut s'expliquer par le fait que les pérovskites doubles nécessitent une plus grande liberté pour l'inclinaison octaédrique afin de réduire l'énergie totale du système en comprimant l'espace du site A et en augmentant la fraction d'empaquetage atomique. La structure cristalline de la pérovskite double $A_2B^1B^2X_6$ avec un groupe spatial $P2_1/n$ ($R\bar{3}$), comme le montrent les figures 1(e) et (f), peut être dérivée de la pérovskite simple ABX_3 avec un groupe spatial $Pnma$ ($R\bar{3}c$), comme le montrent les figures 1(b) et (c), en transformant B en B^1 et B^2 , de la même manière que $Pm\bar{3}m$ [Figure (IV.1) (a)] en $Fm\bar{3}m$ [Figure (IV.1) (d)]. Par ailleurs, les phases $P2_1/n$ et $R\bar{3}$ sont souvent observées dans les pérovskites doubles d'oxyde telles que Ba_2CoNbO_6 et Ba_2CeIrO_6 ($P2_1/n$), et Ba_2BiTaO_6 et Ba_2BiNbO_6 (phase $R\bar{3}$) [7]. Par conséquent, les pérovskites doubles déformées avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ sont adoptées ici pour étudier les propriétés optoélectroniques des composés de chalcogénure Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 .

Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 présentent une structure de pérovskite cristallisée dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$. Ba est lié à douze atomes S équivalents pour former des cuboctaèdres BaS_{12} qui partagent des coins avec douze cuboctaèdres BaO_{12} équivalents, des faces avec six cuboctaèdres BaS_{12} équivalents, des faces avec quatre octaèdres $(Ta/Nb)S_6$ équivalents, et des faces avec quatre octaèdres $(Bi/Sb)S_6$ équivalents (Voir Figure (IV.2)). Toutes les longueurs de liaison Ba-S sont de 3.594 Å et 3.565 Å (3.547 Å et 3.524 Å) avec les approximations GGA et LDA respectivement pour le composé Ba_2NbBiS_6 (Ba_2TaSbS_6). (Ta/Nb) est lié à six atomes S équivalents pour former des octaèdres $(Ta/Nb)O_6$ qui partagent des coins avec six $(Bi/Sb)O_6$ octaèdres équivalents et des faces avec huit BaS_{12} cuboctaèdres équivalents. Les octaèdres partageant les coins ne sont pas inclinés. Toutes les longueurs de

liaison Nb-S (Ta-S) sont de 2.400 Å et 2.381 Å (2.408 Å et 2.376 Å) avec les approximations GGA et LDA respectivement pour le composé Ba₂NbBiS₆ (Ba₂TaSbS₆). (Bi/Sb) est lié à six atomes S équivalents pour former des octaèdres (Bi/Sb)S₆ qui partagent les coins avec six octaèdres (Ta/Nb) S₆ équivalents et les faces avec huit cuboctaèdres BaS₁₂ équivalents. Les octaèdres partageant les coins ne sont pas inclinés. Toutes les longueurs de liaison Bi-S (Sb-S) sont de 2.678 Å et 2.656 Å (2.605 Å et 2.605 Å) avec les approximations GGA et LDA respectivement pour le composé Ba₂NbBiS₆ (Ba₂TaSbS₆). S est lié dans une géométrie à deux coordonnées à quatre atomes équivalents de Ba⁺², un atome de (Ta/Nb), et un atome de (Bi/Sb) (Voir Figure (IV.2)).

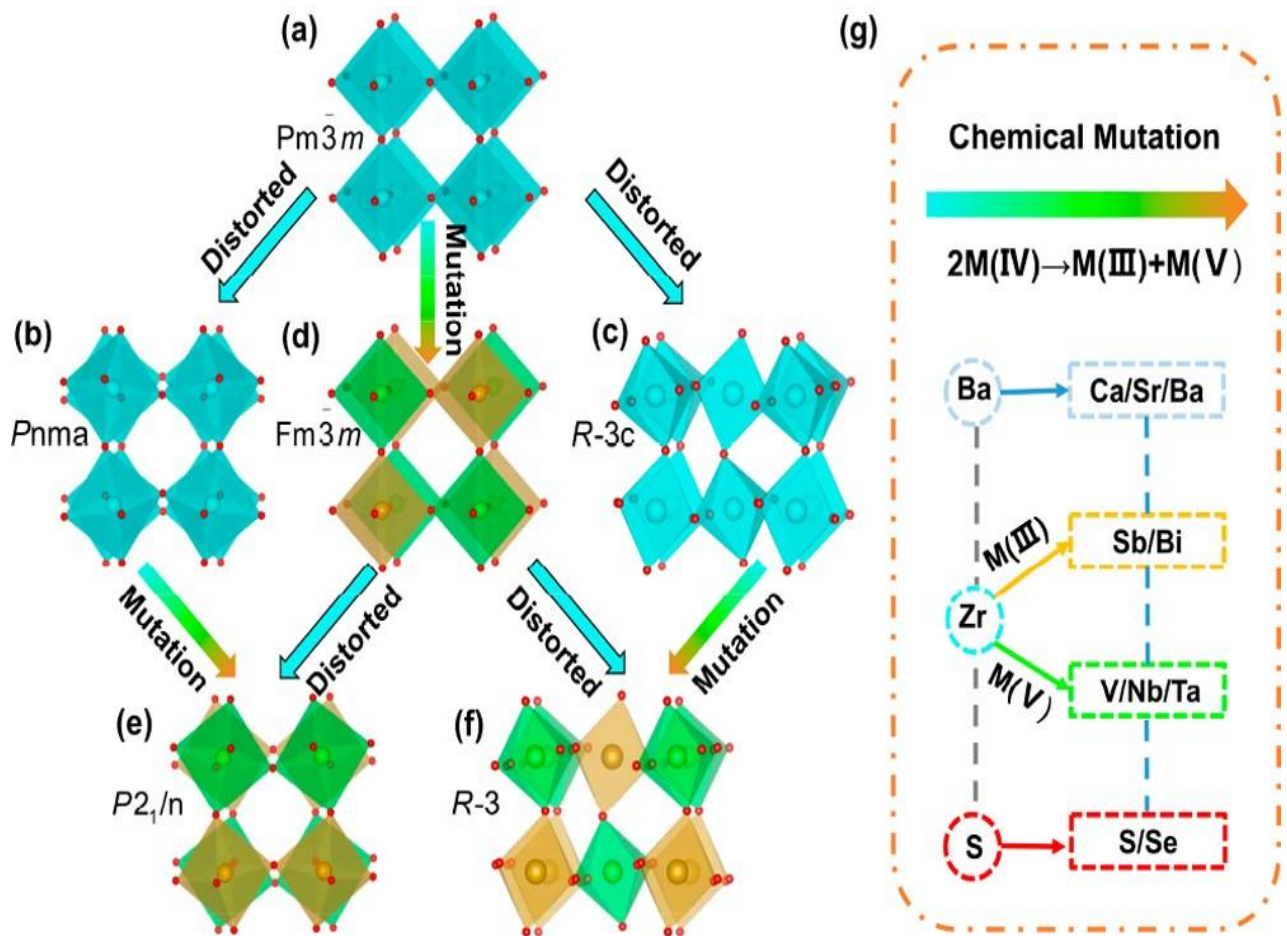


Figure (IV.1) : Structures cristallines schématiques de (a) pérovskite cubique (symétrie $Pm\bar{3}m$), (b) pérovskite déformée (symétrie $Pnma$), (c) pérovskite déformée (symétrie $R\bar{3}c$), (d) double pérovskite (symétrie $Fm\bar{3}m$), (e) double pérovskite déformée (symétrie $P2_1/n$), et (f) double pérovskite déformée (symétrie $R\bar{3}$). Le panneau de droite (g) représente la mutation chimique de 36 types de pérovskites doubles chalcogénures (S, Se) à partir de $BaZrS_3$.

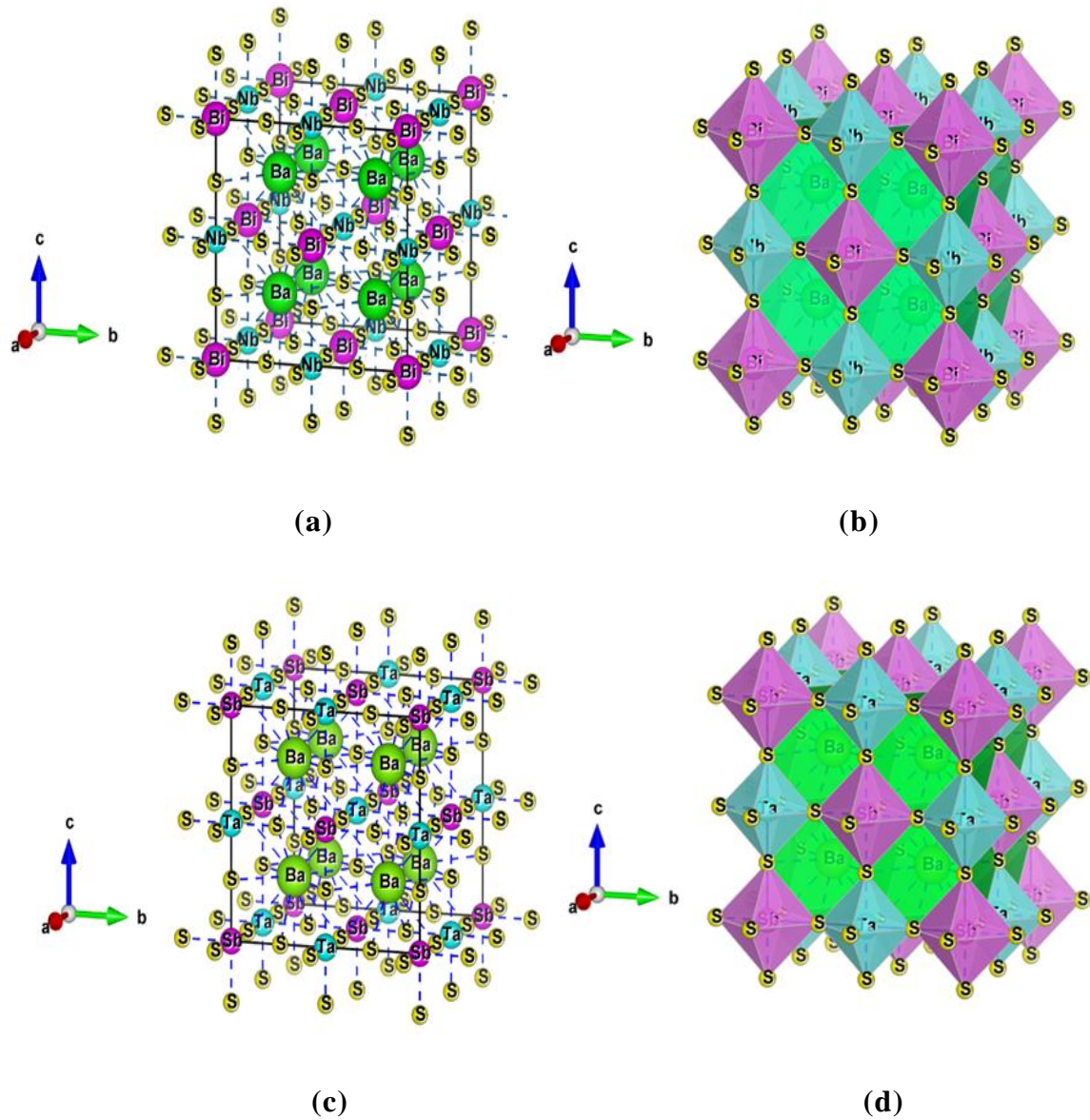


Figure (IV.2): Structure cristalline des composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$, et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ **(a), (c)** cubique à faces centrées (avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) selon le plan (111), et **(b), (d)** configuration octaédriques des groupes dans XS_6 . ($X = \text{Ba}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

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 les approximations de la densité locale LDA et du gradient généralisé GGA et elles sont représentées dans le Tableau (IV.1).

Tableau (IV.1) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.

<i>Les Composés</i>	<i>Positions atomiques</i>	
	GGA	LDA
$\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$	Ba: (0.25,0.25,0.25) Bi: (0, 0, 0) Nb: (0.5,0,0) S:(0,0,0.263721)	Ba: (0.25,0.25,0.25) Bi: (0, 0, 0) Nb: (0.5,0,0) S:(0,0,0.263627)
$\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$	Ba:(0.75,0.25,0.25) S:(0.5,0.240178,0) Sb:(0,0,0) Ta:(0.5,0,0)	Ba:(0.75,0.25,0.25) S:(0.5,0.238467,0) Sb:(0,0,0) Ta:(0.5,0,0)

IV.3.1.2. Les propriétés structurales des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures des $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$

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

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles du gradient généralisée GGA et de la densité local LDA. Nous avons effectué à l'aide du code *Wien2K* un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

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

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 :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Dans les figures (IV.3) et (IV.4) ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous avons reporté pour la première fois nos résultats obtenus concernant les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ pour le paramètre du réseau a , le module de compressibilité et sa dérivée, le volume de la maille élémentaire et l'énergie à l'équilibre dans le Tableau (IV. 2).

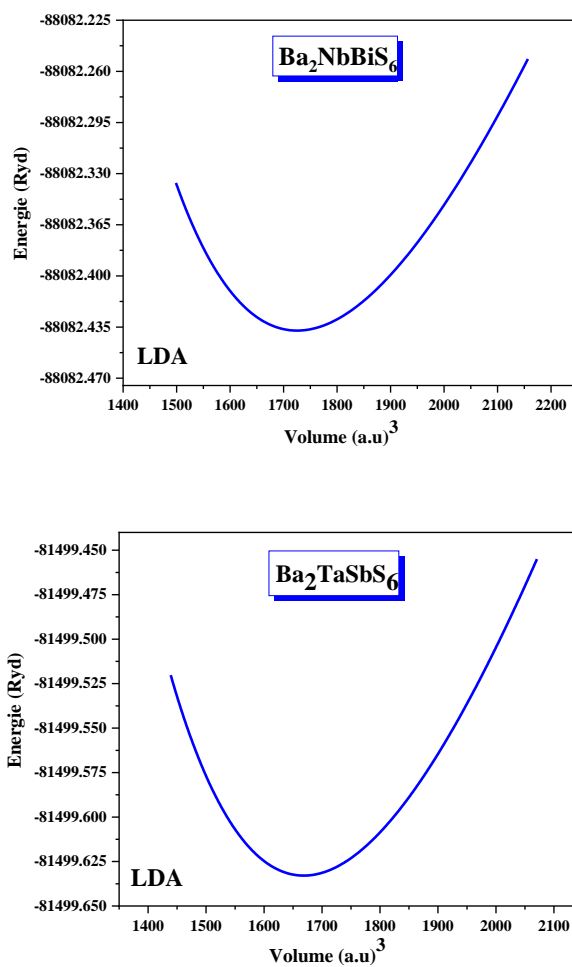


Figure (IV.3) : Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du volume pour les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ avec l'approximation LDA.

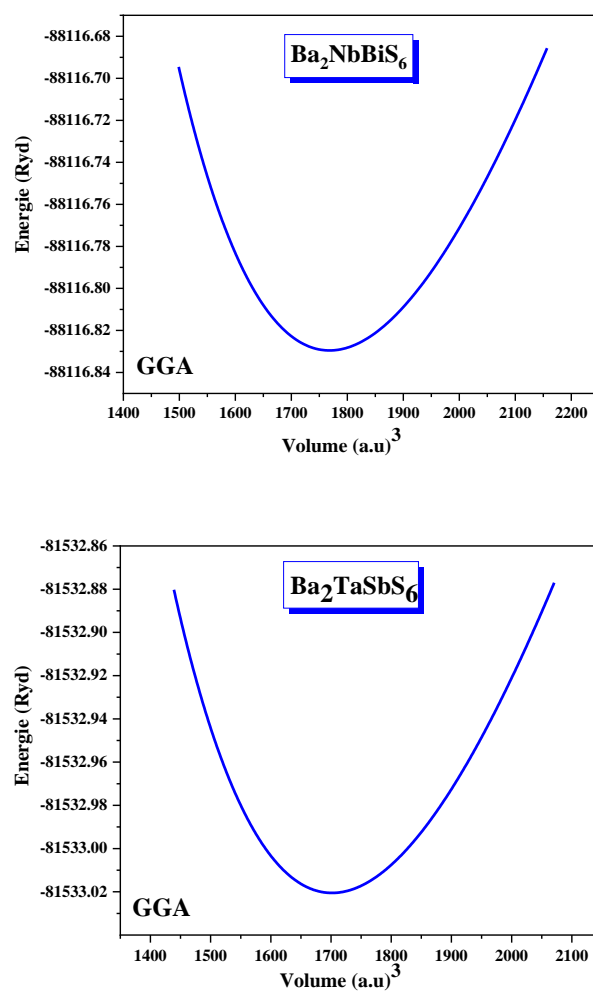


Figure (IV.4) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ryd})$ en fonction du volume pour les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ avec l'approximation GGA.

Tableau (IV.2) : Paramètres structuraux théoriques en utilisant la LDA et la GGA des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 .

Approximations	Les pérovskites doubles à base de chalcogénures	
	Ba_2NbBiS_6	Ba_2TaSbS_6
GGA	$a = 10.1584 \text{ \AA}$ $B_0 = 71.0646 \text{ GPa}$ $B' = 4.4521$ $V_0 = 1768.5154 \text{ Boh}^3$ $E_0 = - 88116.829638 \text{ Ryd}$	$a = 10.0292 \text{ \AA}$ $B_0 = 74.8654 \text{ GPa},$ $B' = 4.3735$ $V_0 = 1701.8902 \text{ Boh}^3$ $E_0 = - 81533.020613 \text{ Ryd}$
LDA	$a = 10.0762 \text{ \AA}$ $B_0 = 76.2068 \text{ GPa}$ $B' = 4.4782$ $V_0 = 1725.9331 \text{ Boh}^3$ $E_0 = - 88082.437463 \text{ Ryd}$	$a = 9.9641 \text{ \AA}$ $B_0 = 79.5824 \text{ GPa}$ $B' = 4.3908$ $V_0 = 1668.9703 \text{ Boh}^3$ $E_0 = - 81499.632969 \text{ Ryd}$

Les résultats présentés dans le tableau indiquent que l'énergie totale à l'équilibre pour les deux composés est systématiquement inférieure lorsque l'on utilise l'approximation GGA par rapport à l'approximation LDA. En outre, on peut observer que le module de compressibilité du composé chimique Ba_2TaSbS_6 est supérieur à celui du composé Ba_2NbBiS_6 , quelle que soit l'approximation utilisée. Il est regrettable que l'on manque de résultats expérimentaux pouvant être utilisés pour une analyse comparative. La présente recherche constitue le premier cas de divulgation des valeurs énergétiques relatives à l'état fondamental E_{min} , B_0 et B' des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures des Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 . En l'état actuel des connaissances, il n'existe pas de données publiées concernant les valeurs du module de compressibilité de ces matériaux fascinant. Les résultats obtenus par le calcul, tels que présentés dans ce chapitre, peuvent faciliter le lancement d'initiatives empiriques visant à caractériser ces matériaux innovants.

IV.3.2. 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.3.2.1. 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. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un semi-conducteur quaternaire est obtenue par l'intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de *Brillouin* de nos semi-conducteurs quaternaires (Figure (IV.5)).

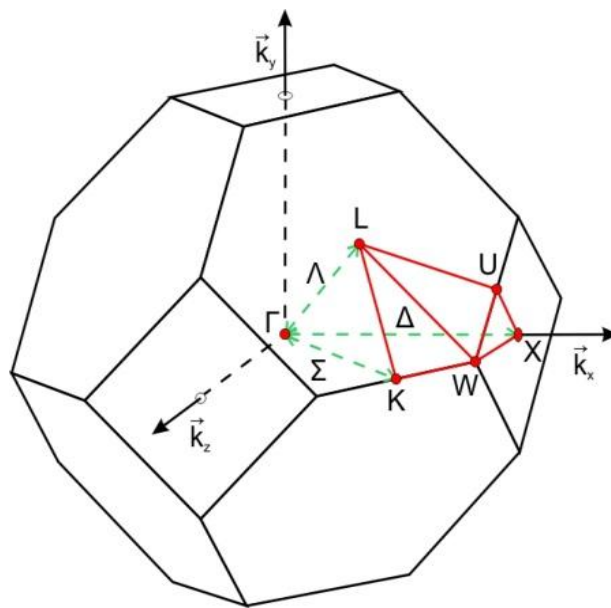


Figure (IV.5) : Représentation graphique de la première zone de *Brillouin* de CFC.

La bande interdite est cruciale pour l'évaluation d'un nouveau matériau en vue d'applications potentielles dans le domaine des cellules solaires. Il est bien connu que la DFT basée sur les calculs LDA/GGA sous-estime les bandes interdites des matériaux cristallins. Bien que mBJ-LDA, et mBJ-GGA soient des méthodes de pointe pour des calculs relativement précis des bandes interdites. Par conséquent, nous avons d'abord calculé les bandes interdites au niveau des approximations LDA, et GGA des pérovskites doubles $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ dans la phase $Fm\bar{3}m$. Nous avons ensuite calculé la bande interdite au niveau des approximations mBJ-LDA, et mBJ-GGA pour nos composés. Les structures de bandes relativistes scalaires auto consistante pour la phase $Fm\bar{3}m$ le long des différentes lignes de symétrie à l'aide des

approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA sont données dans les figures (IV.6), et (IV.7), pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.

La structure de bandes des composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ présente une nature semi-conductrice comme le montre les Figure (IV. 5) et (IV. 6). Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés aux points de symétrie élevé L et X, respectivement et l'énergie de *Fermi* est proche du VBM. Il est très clair que la phase $Fm\bar{3}m$ est un écart de bande indirecte $L \rightarrow X$ pour les deux composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA. En plus les résultats des écarts sont résumés dans le Tableau (IV. 3). BaZrS_3 a une bande interdite directe avec le CBM et le VBM situés au point Γ . $\text{Ba}_2\text{SbTaS}_6$ ($P2_1/n$) présente une bande interdite indirecte avec le CBM/VBM situé au point U et à la ligne de haute symétrie Γ -Y, respectivement, et son ΔE_g est de 0.26 eV. $\text{Ba}_2\text{SbTaS}_6$ ($R\bar{3}$) présente une bande interdite indirecte avec le CBM et le VBM situés aux points L et X, respectivement, et son ΔE_g est de 0.08 eV [10]. Pour la phase $Fm\bar{3}m$, nous remarquons un gap fondamental important et indirect E_g à l'aide de l'approximation mBJ-GGA d'environ 1.680 eV et 1.529 eV pour les deux composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$, respectivement avec le sommet de VB et le bas de CB situés à L et X, respectivement. Nos résultats pour les composés sont cohérents avec les rapports théoriques et les calculs de Réf. [10]. Sur la base des critères d'énergie de décomposition ($\Delta H_D > 0$) et de GW0- E_g (1.0-1.7 eV), six pérovskites doubles de chalcogénure ($\text{Sr}_2\text{SbTaS}_6$, $\text{Ba}_2\text{SbTaS}_6$, $\text{Sr}_2\text{BiNbS}_6$, $\text{Ba}_2\text{BiNbS}_6$, $\text{Sr}_2\text{BiTaS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{BiTaS}_6$) avec la phase $P2_1/n$, et trois pérovskites doubles de chalcogénure ($\text{Ba}_2\text{SbTaS}_6$, $\text{Ba}_2\text{BiNbS}_6$, et $\text{Ba}_2\text{BiTaSe}_6$) avec la phase $R\bar{3}$ ont été sélectionnées comme candidats potentiels pour des absorbeurs efficaces de cellules solaires à jonction unique [10].

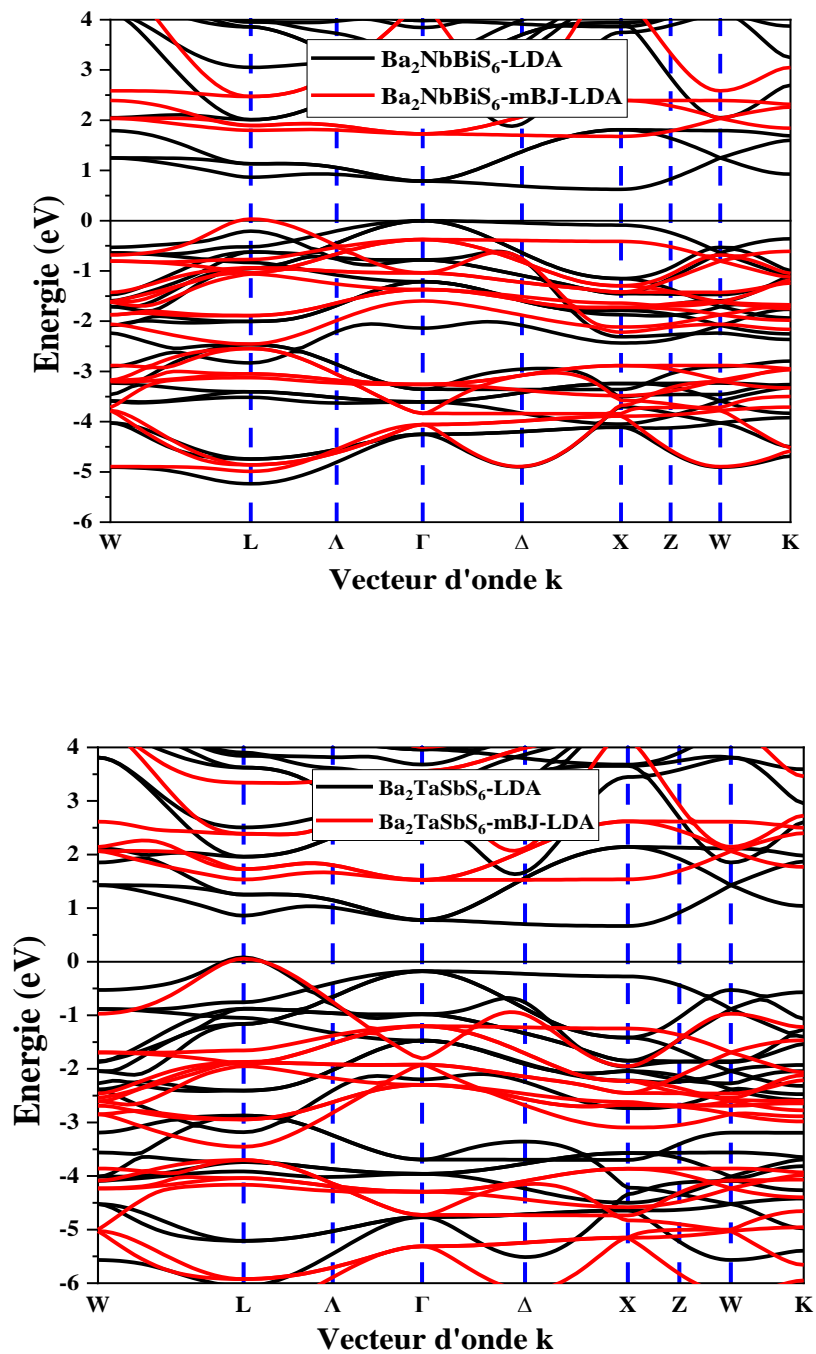


Figure (IV.6) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de *Brillouin* pour les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide des approximations LDA et mBJ-LDA. La position du niveau de *Fermi* est indiquée par la ligne horizontale.

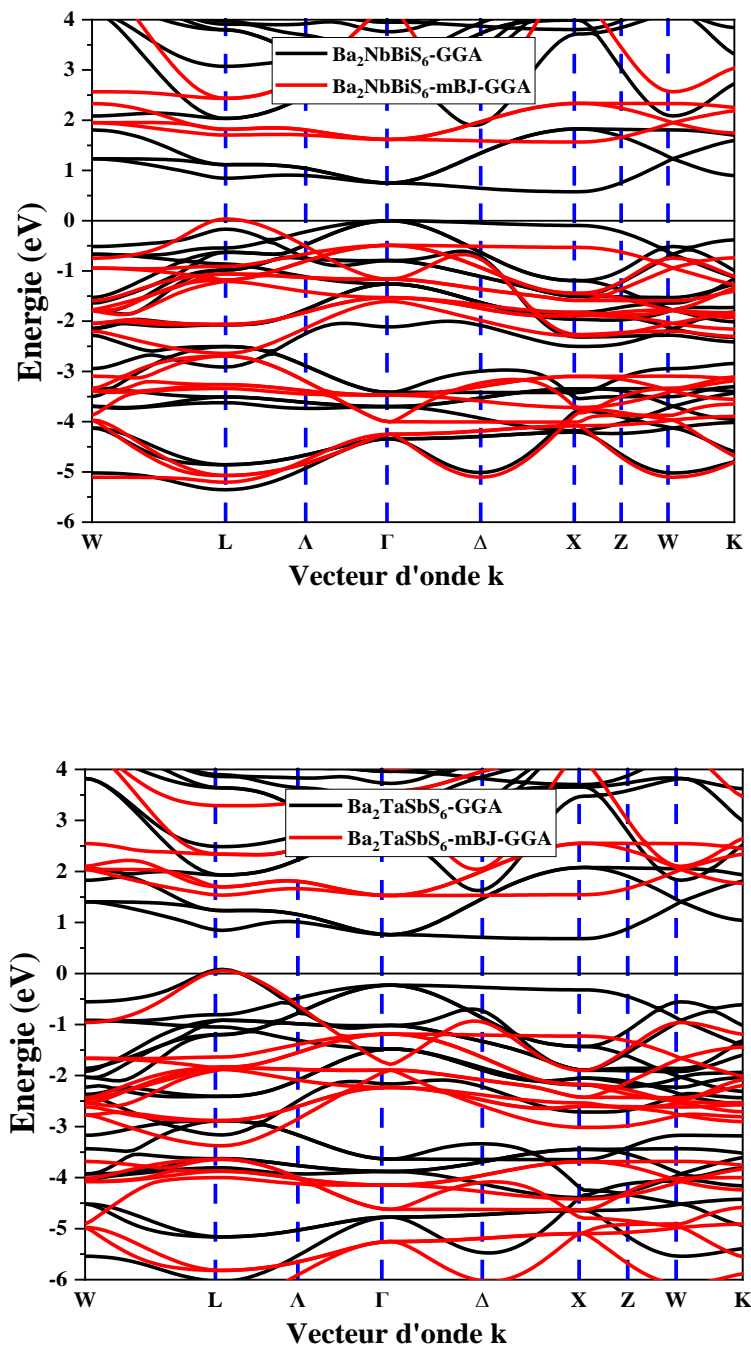


Figure (IV.7) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de *Brillouin* pour les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide des approximations GGA et mBJ-GGA. La position du niveau de *Fermi* est indiquée par la ligne horizontale.

Tableau (IV.3) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA, et mBJ-LDA des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures des Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 .

Les composés	Nos calculs				Résultats expérimentaux
	E_g				
	GGA	LDA	mBJ-LDA	mBJ-GGA	
Ba_2NbBiS_6	0.628 eV	0.578 eV	1.566 eV	1.680 eV 1.690 eV [10]	GaAs: 1.42 eV CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : 1.50 eV [11]
Ba_2TaSbS_6	0.683 eV	0.668 eV	1.527 eV	1.529 eV 1.260 eV [10]	

IV.3.2.2. 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. La densité d'états pour la phase $Fm\bar{3}m$ à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA est présentée dans les figures (IV.8), (IV. 9), (IV. 10), et (IV.11), pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 . En mutant les ions Zr(IV), élément métallique de transition, en éléments de la paire solitaire s [$M(III) = Bi^{+3}$ ou Sb^{+3}] et en éléments du groupe VB [$M(V) = Nb^{+5}$, Ta^{+5}], une classe de pérovskites doubles de chalcogénure $A_2M(III)M(V)X_6$ [$A = Ba$; $X = S$] a été formée. Par ailleurs, le VBM est principalement composé de l'état de antiliante entre le ns -M(III) et l'anion $3p$ -X, et le CBM est un mélange de np -M(III) et anion $3p$ -X et de nd -M(V) et $3p$ -X, ce qui donne des masses de trous et d'électrons presque symétriques.

La densité partielle d'états Ba_2SbTaS_6 montre le couplage antiliante de la paire solitaire $5s$ de Sb avec l'orbitale $3p$ de S à VBM, ce qui ressemble au cas de $CH_3NH_3PbI_3$, où VBM est l'état antiliante de la paire solitaire s de Pb et de l'orbitale $I-p$. Pour $BaZrS_3$, la VBM provient principalement de l'orbitale p localisée de l'anion, ce qui est similaire aux semi-conducteurs conventionnels tels que GaAs et $CuInSe_2$. Dans le $CH_3NH_3PbI_3$, la contribution d'une paire solitaire s au niveau de la VBM antiliante se traduit par une faible masse effective des trous.

C'est ce qui explique la conductivité ambipolaire [10]. Une structure électronique similaire est observée dans notre cas pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$, en particulier avec la bande de valence supérieure dispersive, qui est dérivée d'un fort couplage s - p et conduit à une faible masse effective des trous. Cependant, $\text{Ba}_2\text{SbTaS}_6$ présente une masse effective d'électrons beaucoup plus faible que BaZrS_3 grâce à l'introduction d'une orbitale p délocalisée du Sb au niveau du CBM. Une bande interdite indirecte est souvent considérée comme une lacune dans une cellule solaire optimale, car l'absorption optique au bord de la bande est extrêmement faible. Cependant, une bande interdite indirecte avec un petit ΔE_g peut faciliter la séparation électron-trou pour éviter une recombinaison rapide, ce qui est bénéfique pour la performance de la cellule. Le ΔE_g des pérovskites doubles de chalcogénures est d'environ 0,2-0,5 eV, ce qui n'est pas aussi important que celui des pérovskites doubles d'halogénures $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) (0.45-0.71 eV) [10]. Notamment, les phases $P2_1/n$ ($\Delta E_g \approx 0.2$ -0.5 eV) ont généralement des ΔE_g plus grands que les phases $R\bar{3}$ ($\Delta E_g \approx 0.0$ -0.2 eV). De ce point de vue, la phase $R\bar{3}$ est plus adaptée aux applications photovoltaïques que la phase $P2_1/n$. Bien que cette classe de pérovskites doubles de chalcogénures présente une bande interdite indirecte, les différences entre les bandes interdites indirectes et directes pour certaines de ces pérovskites ne sont pas importantes ($<0,2$ eV), en particulier pour la phase $R\bar{3}$, et peuvent donc être considérées comme des bandes interdites quasi directes.

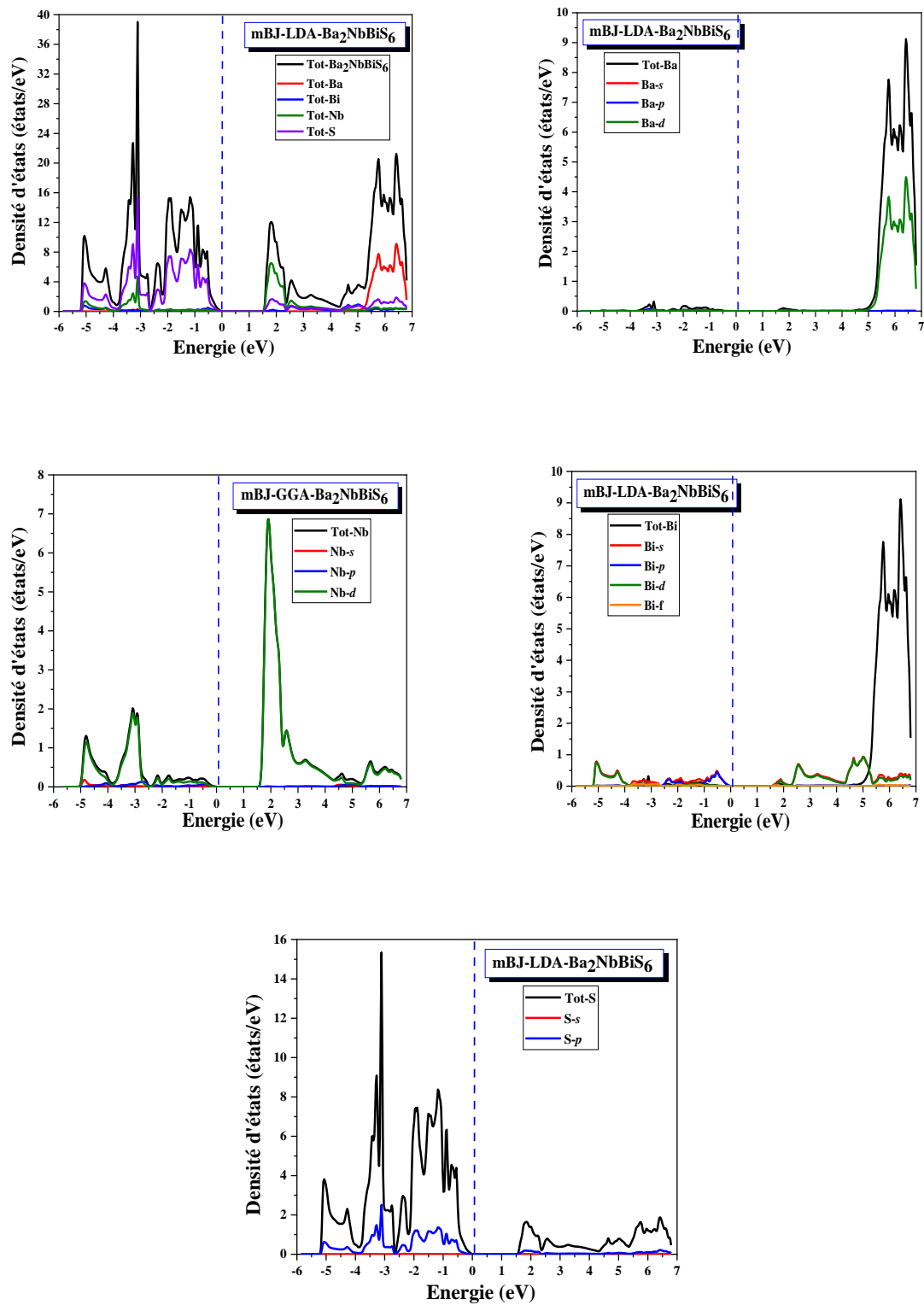


Figure (IV.8) : Densité d'états totale et partielle calculée pour le composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi (E_F)$.

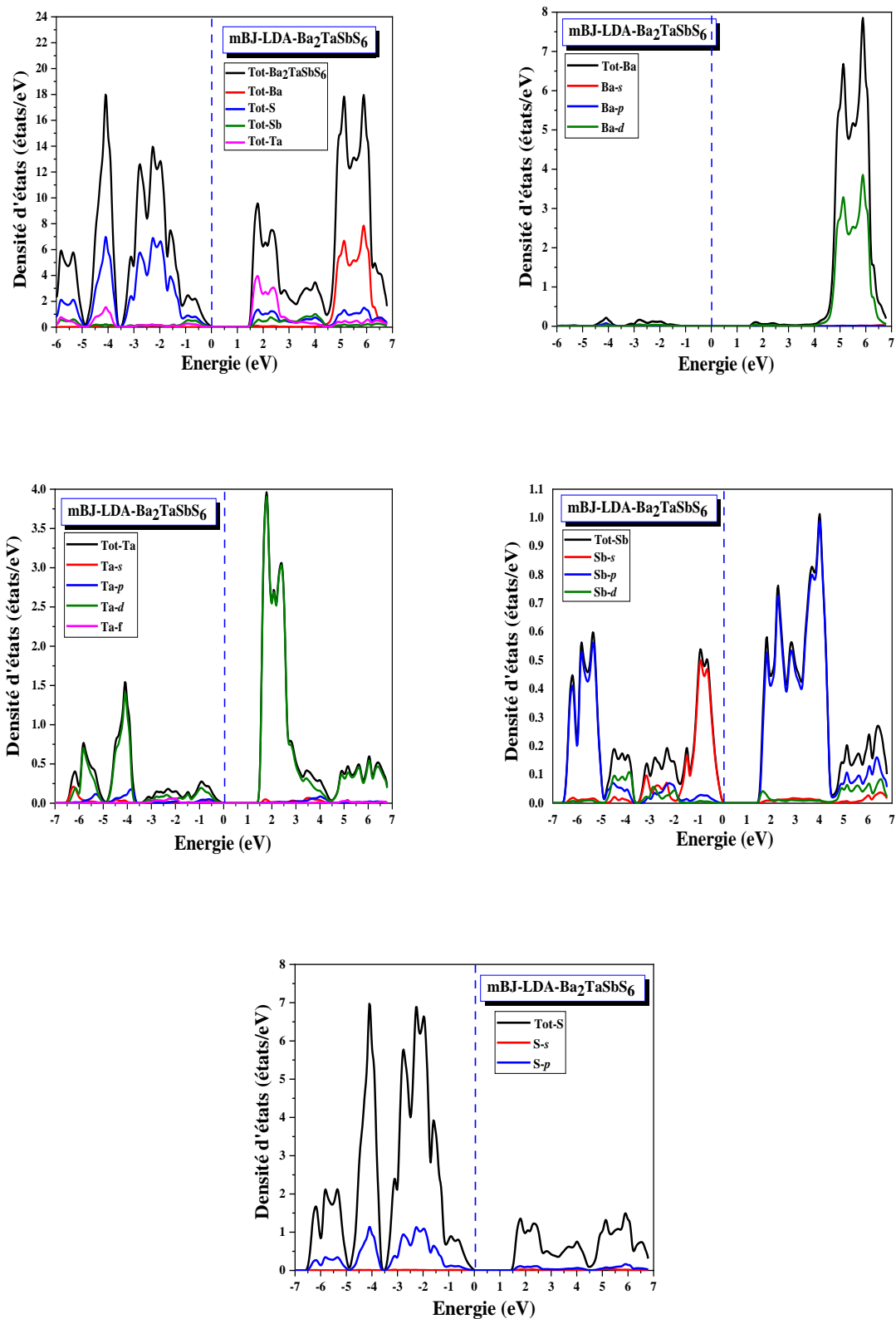


Figure (IV.9) : Densité d'états totale et partielle calculée pour le composé $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi (E_F)$.

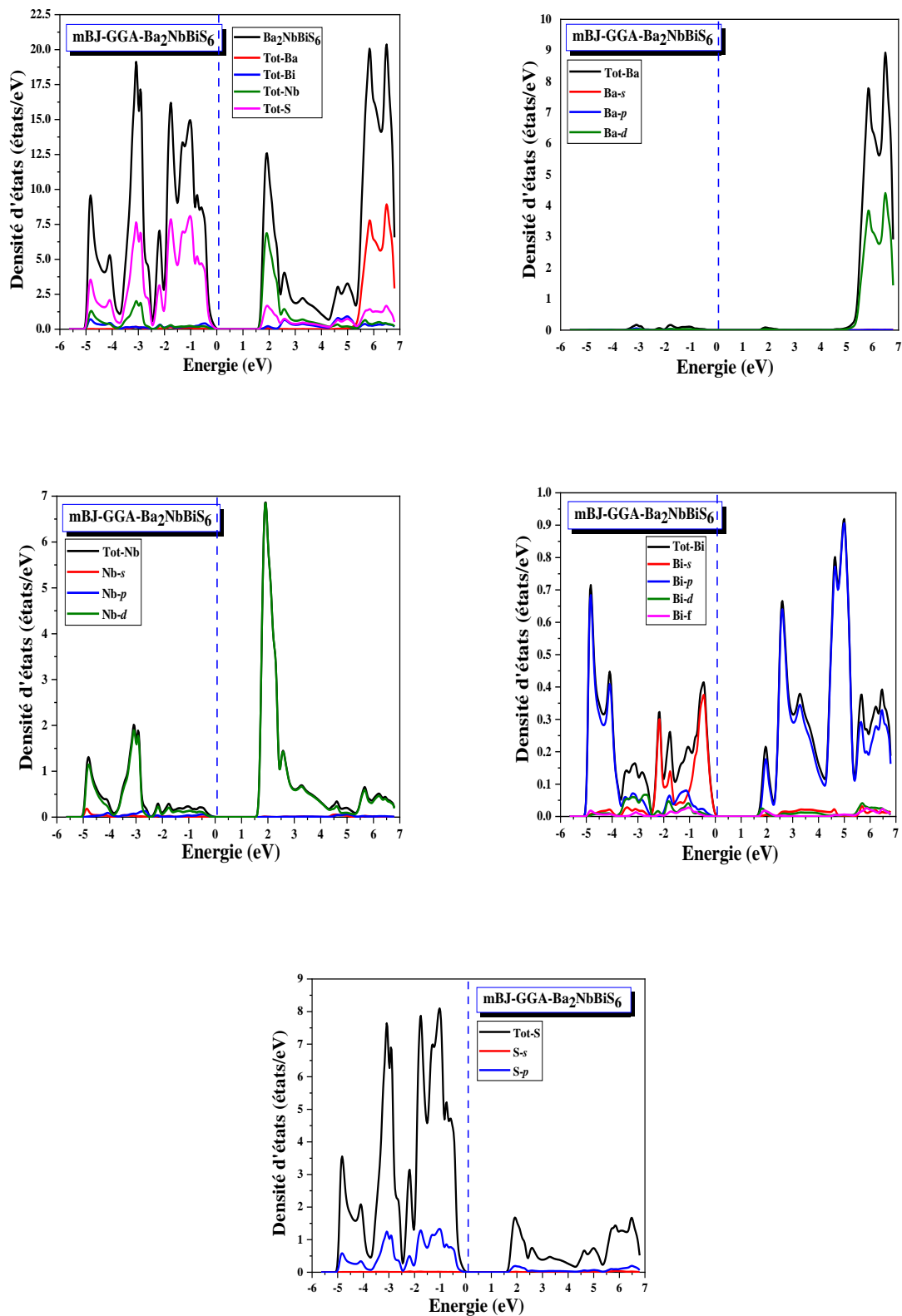


Figure (IV.10) : Densité d'états totale et partielle calculée pour le composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de *Fermi* (E_F).

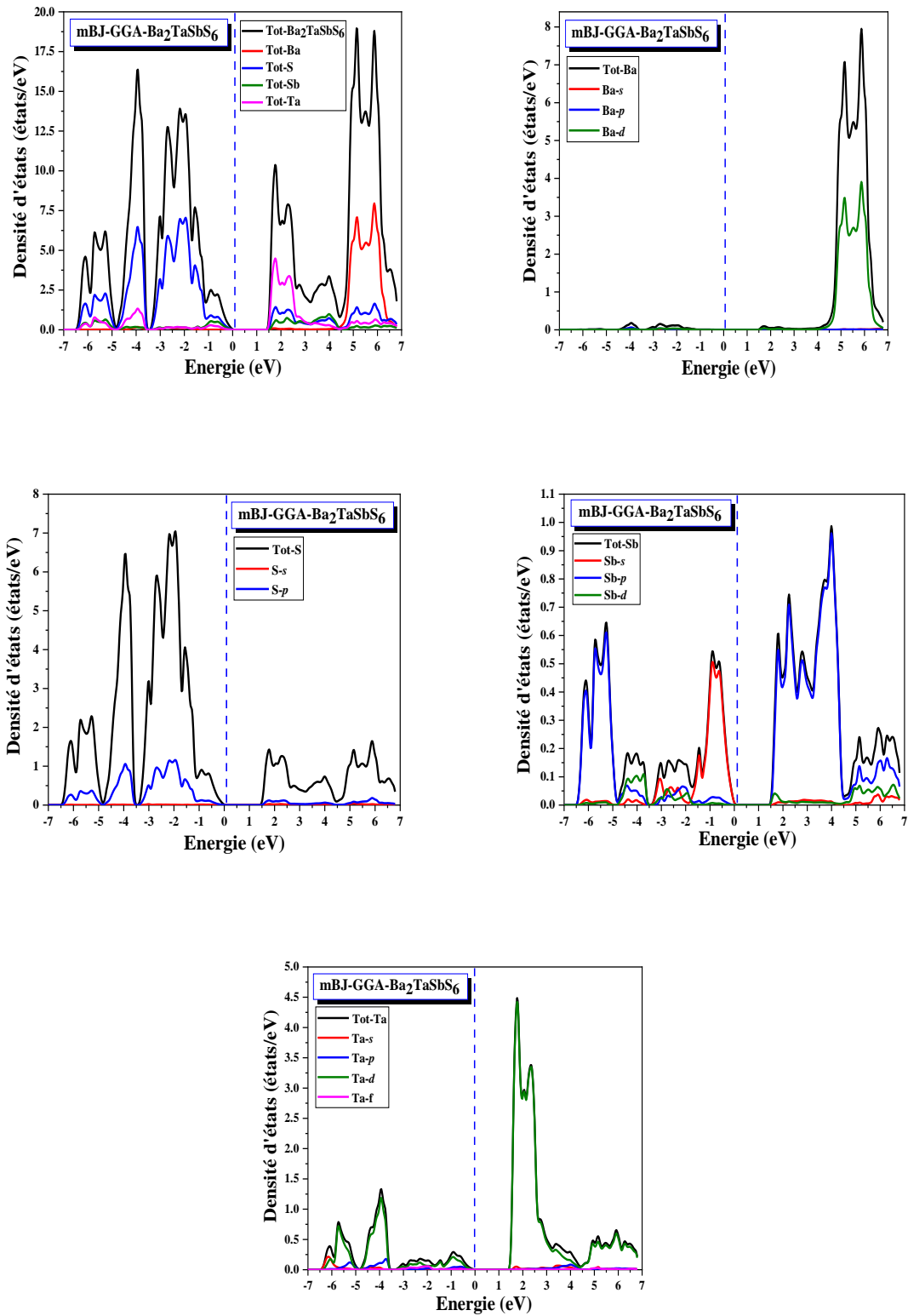


Figure (IV.11) : Densité d'états totale et partielle calculée pour le composé $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi (E_F)$.

IV.3.3. 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 [12].

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 [13] :

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

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 [14] donnée par :

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

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ 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 $\hbar\omega$ [15-16] :

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

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états 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 $| \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_i) = P_{vc}$ 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 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation de Kramers-Kronig [17-18] :

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

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

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.

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 [19-20] :

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

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

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est obtenu directement à partir de la relation [21-22] :

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

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [23] :

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

IV.3.3.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons est illustrée dans la Figure (IV. 12). 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 55 eV pour les composés quaternaires $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA sont illustrés dans la Figure (IV. 12).

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les composés et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commencent à environ 0.4152 eV, 0.5131 eV, 1.4876 eV, et 1.3421 eV (0.5892 eV, 0.5625 eV, 1.4629 eV, et 1.4168 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA 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 ($L \rightarrow X$) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ respectivement. Ainsi, on remarque à côté du pic fondamental que les pics principaux qui reflètent l'absorption maximale sont situés à 1.7279 eV, 1.7279 eV, 3.0068 eV, et 2.9796 eV (2.4626 eV, 2.4354 eV, 3.7959 eV, et 3.7687 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA respectivement. Ainsi, la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région visible 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. Le pic d'intensité la plus faible est observé pour le composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ $\varepsilon_2(\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6) < \varepsilon_2(\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6)$.

IV.3.3.2. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans la figure (IV. 13). 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 2.7619 eV, 2.7619 eV, 3.3606 eV, et 3.3606 eV (2.5714 eV, 2.5714 eV, 3.9864 eV, et 3.9320 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA respectivement, 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'augmentations des énergies des photons pour tous les composés.

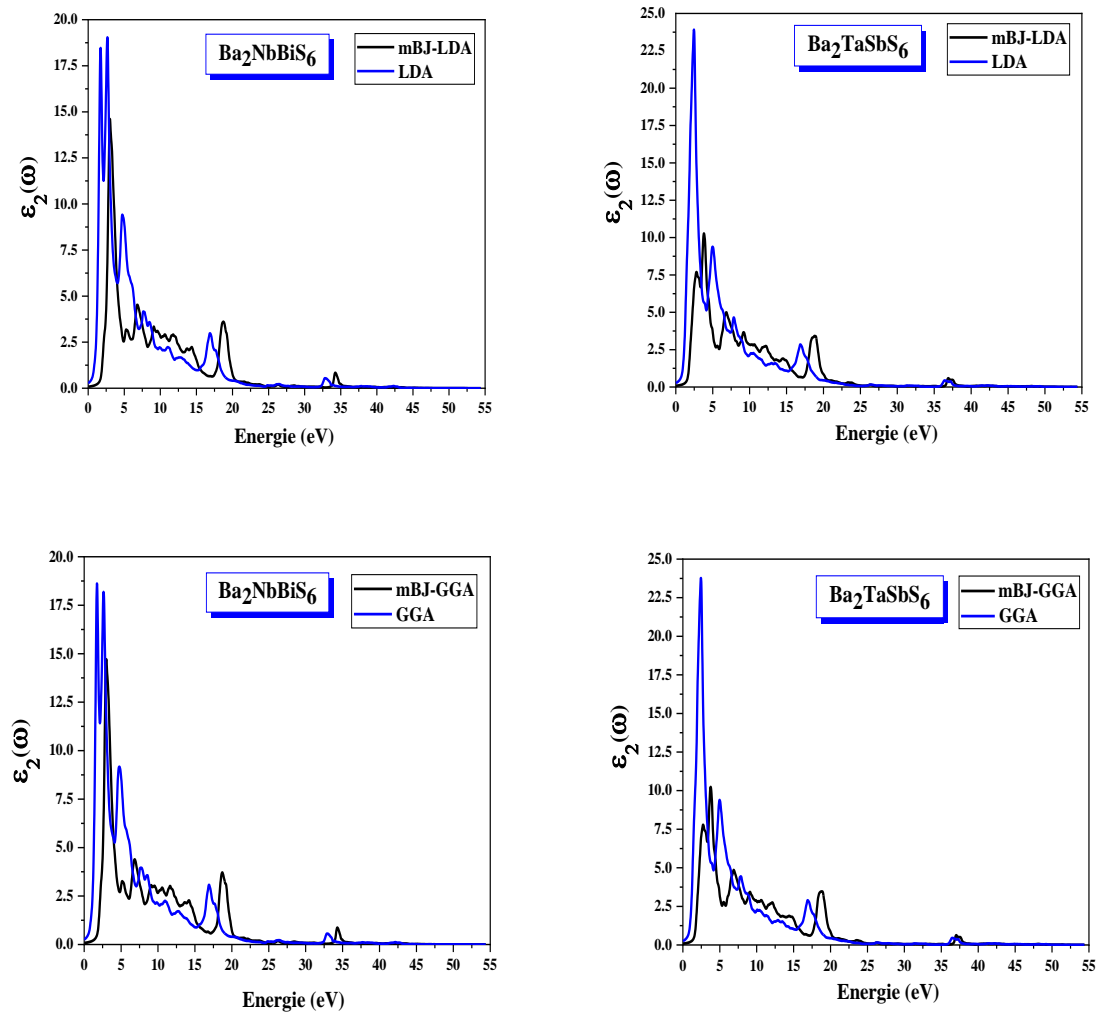


Figure (IV. 12) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba₂NbBiS₆ et Ba₂TaSbS₆ avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

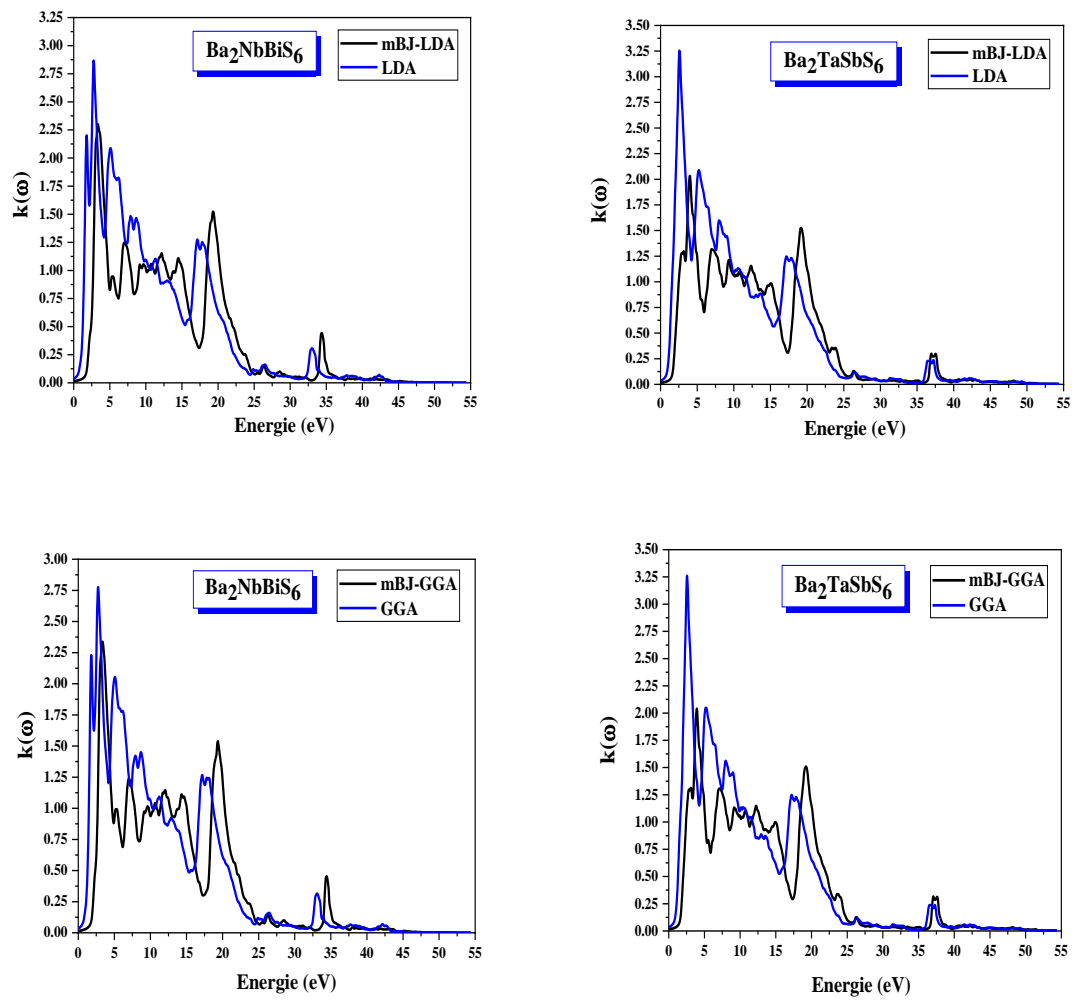


Figure (IV. 13) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

IV.3.3.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [24], présentée dans la Fig. (IV. 14). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculées et résumées dans le Tableau (IV. 4). 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.14) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$. 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 des 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 sont situés à 1.4286 eV, 2.7075 eV, 1.4830 eV, et 2.7075 eV (1.3741 eV, 2.0272 eV, 1.4013 eV, et 2.00 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement. Ceux-ci sont situés dans le spectre visible avec les approximations mBJ-LDA et mBJ-GGA tandis qu'avec les approximations LDA et GGA le pic principal appartient à la région infrarouge. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies à 1.7279 eV, 1.7279 eV, 3.0068 eV, et 2.9796 eV (2.4626 eV, 2.4354 eV, 3.7959 eV, et 3.7687 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA 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 à nouveau autour de 21.9459 eV, 22.9256 eV, 21.9187 eV, et 22.8167 eV (22.8439 eV, 24.3405 eV, 22.8711 eV, et 24.3678 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement. Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour le composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\varepsilon_1(\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6) > \varepsilon_1(\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6)$).

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 $n(\omega)$ $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ [25] 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 [26].

De plus, $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ présente une constante diélectrique supérieure à celle du composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ à l'aide des approximations LDA et GGA tandis que cette tendance est inversé en utilisant les approximations mBJ-LDA et mBJ-GGA autrement dit $\varepsilon_1(0)(\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6) > \varepsilon_1(0)(\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6)$. Penn a expliqué cet effet par

l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$ [27], où E_g et ω_p sont respectivement la bande interdite énergétique et la fréquence du plasma. 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. 15) où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par la relation suivante : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent des pics nets au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro sont $n=3.7562, 2.7227, 3.8280, 2.7488$ ($n=3.7930, 2.6810, 3.8533, 2.6851$) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA respectivement. La valeur de l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à ~ 2 eV et après cela, elle commence à diminuer jusqu'à ~ 21 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 ou bien théorique n'est pas disponible pour la comparaison.

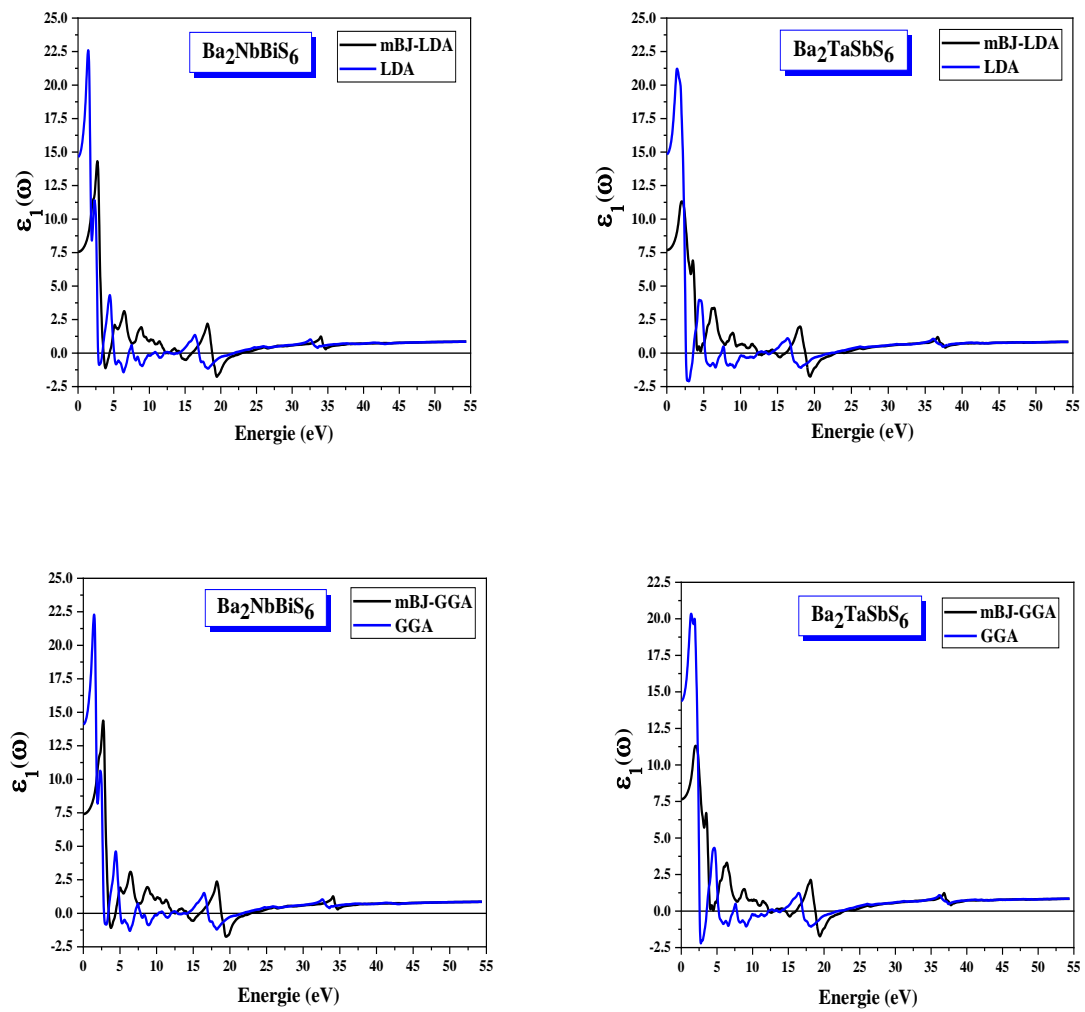


Figure (IV. 14) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

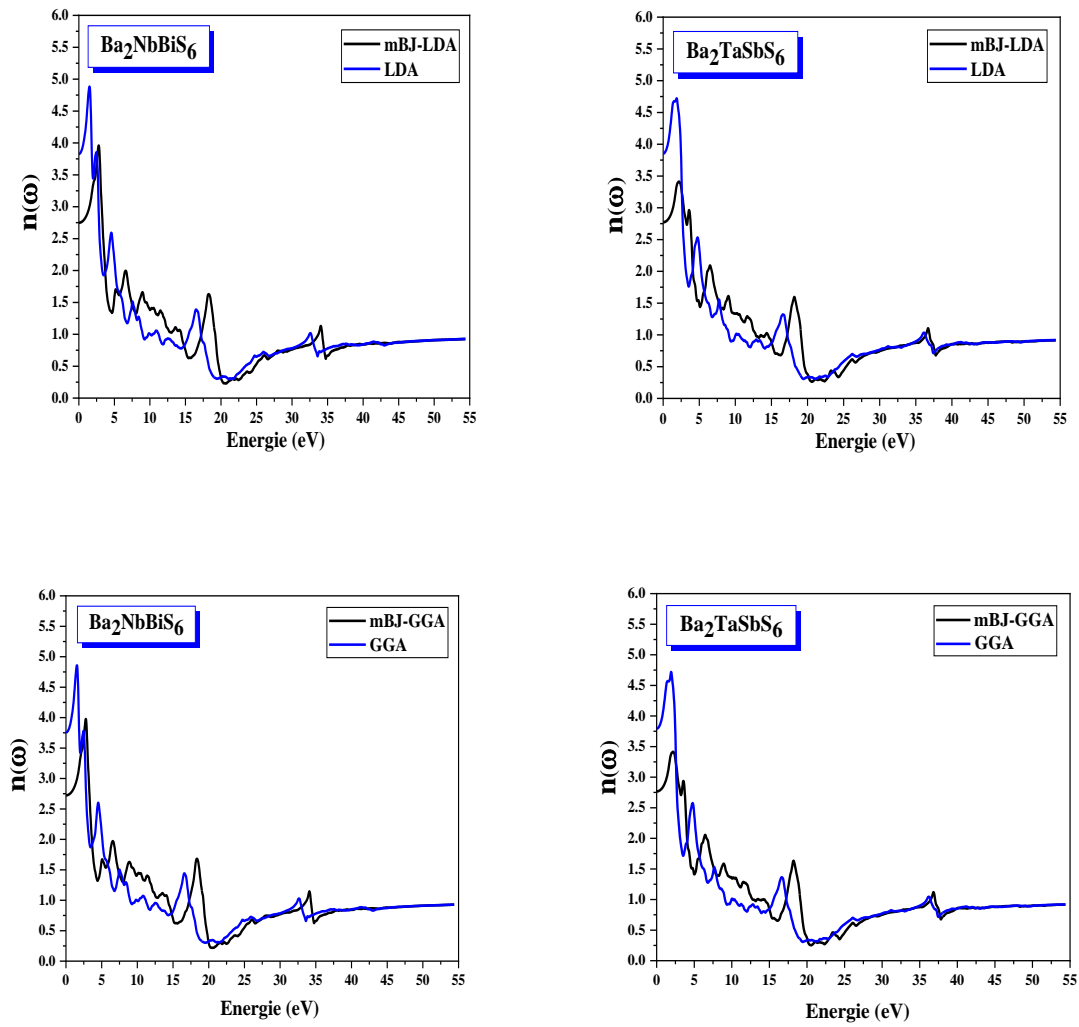


Figure (IV. 15) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

Tableau (IV.4) : $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ avec les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Les composés	$\varepsilon_1(0)$					$n(0)$				
		GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA		GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA
$\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$	ε_I	1.41081	7.41333	1.46524	7.55620	n	3.75624	2.72278	3.82802	2.74889
$\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$	ε_I	1.43857	7.18762	1.48472	7.20988	n	3.79300	2.68102	3.85336	2.68517

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.

IV.3.3.4. Le spectre de réflectivité

La variation de la réflectivité est représentée dans la Figure (IV. 16) en fonction de l'énergie pour les composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ à l'aide des approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA. Selon ces figures, il est observé qu'à basse énergie, ces composés quaternaires ont une faible réflectivité qui commencent à 34.31%, 21.76%, 33.58%, 21.41% (34.56%, 22.07%, 33.96%, 21.99%) pour les composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aides des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement. À basse énergie la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons pour atteindre un pic secondaire (principal) puis elle augmente à nouveau jusqu'à atteindre un pic principal (secondaire) avec les approximations mBJ-LDA et mBJ-GGA (LDA, et GGA). Le pic principal se produit à une énergie 2.7619 eV, 20.2861 eV, 2.7347 eV, et 20.1772 eV (2.5714 eV, 20.2861 eV, 2.5714 eV, et 20.2588 eV) pour les composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aides des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement. Ces maximums de réflectivité résultent des transitions interbandes+intra bandes. La réflectivité du composé quaternaire $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ est supérieure au composé quaternaire $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.

IV.3.3.5. 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 composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ avec les approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA sont illustrés dans la Figure (IV. 17). À partir de cette figure, il y a une augmentation considérable du coefficient d'absorption qui est présent dans les basses énergies, il est à noter qu'aux énergies les plus élevées cette augmentation atteint sa valeur maximale puis elle diminue pour atteindre un pic secondaire dans la région ultraviolette lointaine. Le pic fort est observé à une énergie de 17.8370 eV, 19.3337 eV, 18.1363 eV, et 19.3609 eV (17.8914 eV, 19.2248 eV, 17.8914 eV, et 19.2520 eV) pour les composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 5.0205-22.0548 eV (8.0137-21.89 eV) pour le composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA et mBJ-LDA. Ainsi, dans la région ultraviolette de tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Les transitions interbandes 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. Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultra-violet faible et moyen, comme le montre la figure (IV. 17). L'absorption maximale est attribuée au composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$.

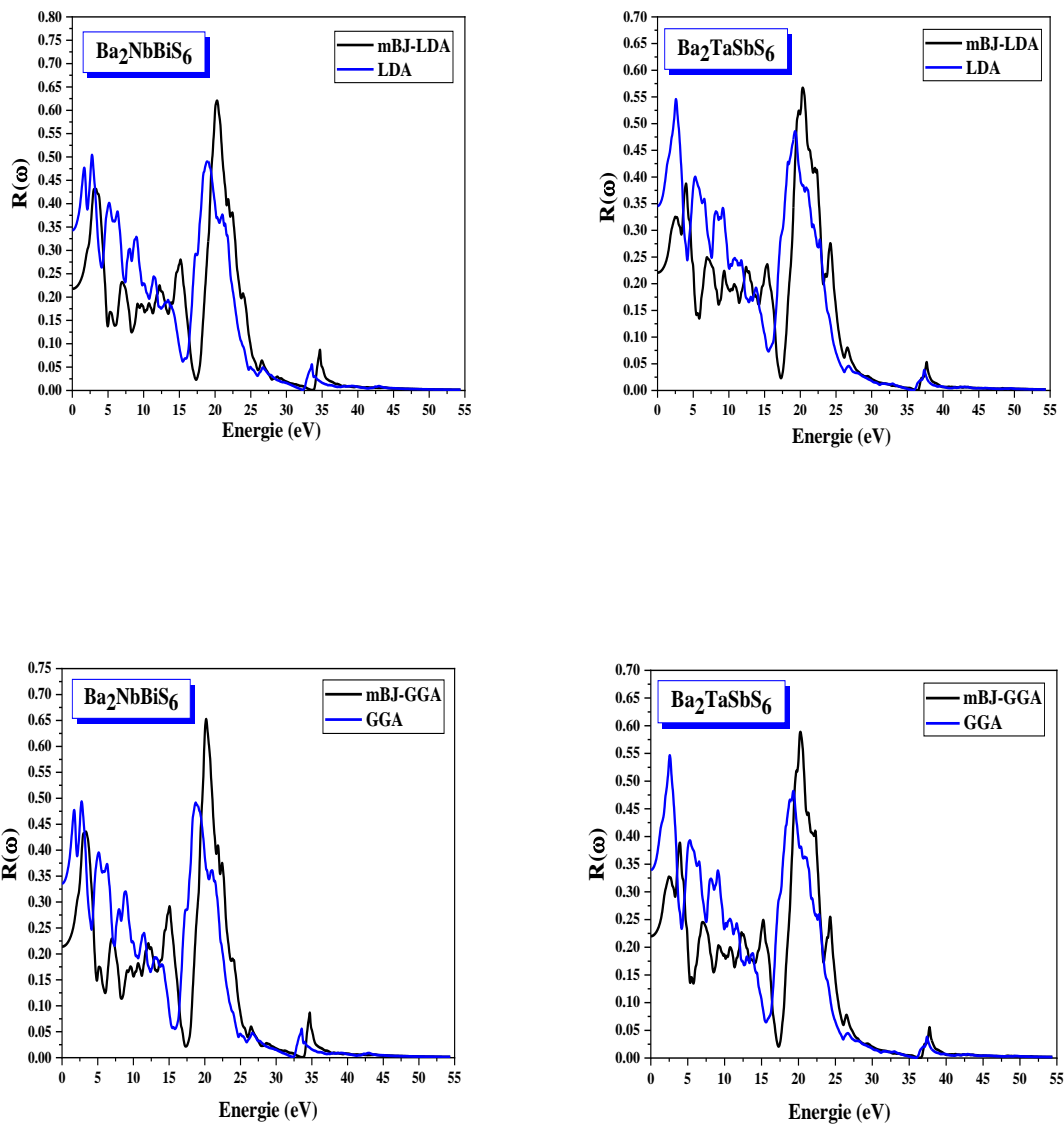


Figure (IV. 16) : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

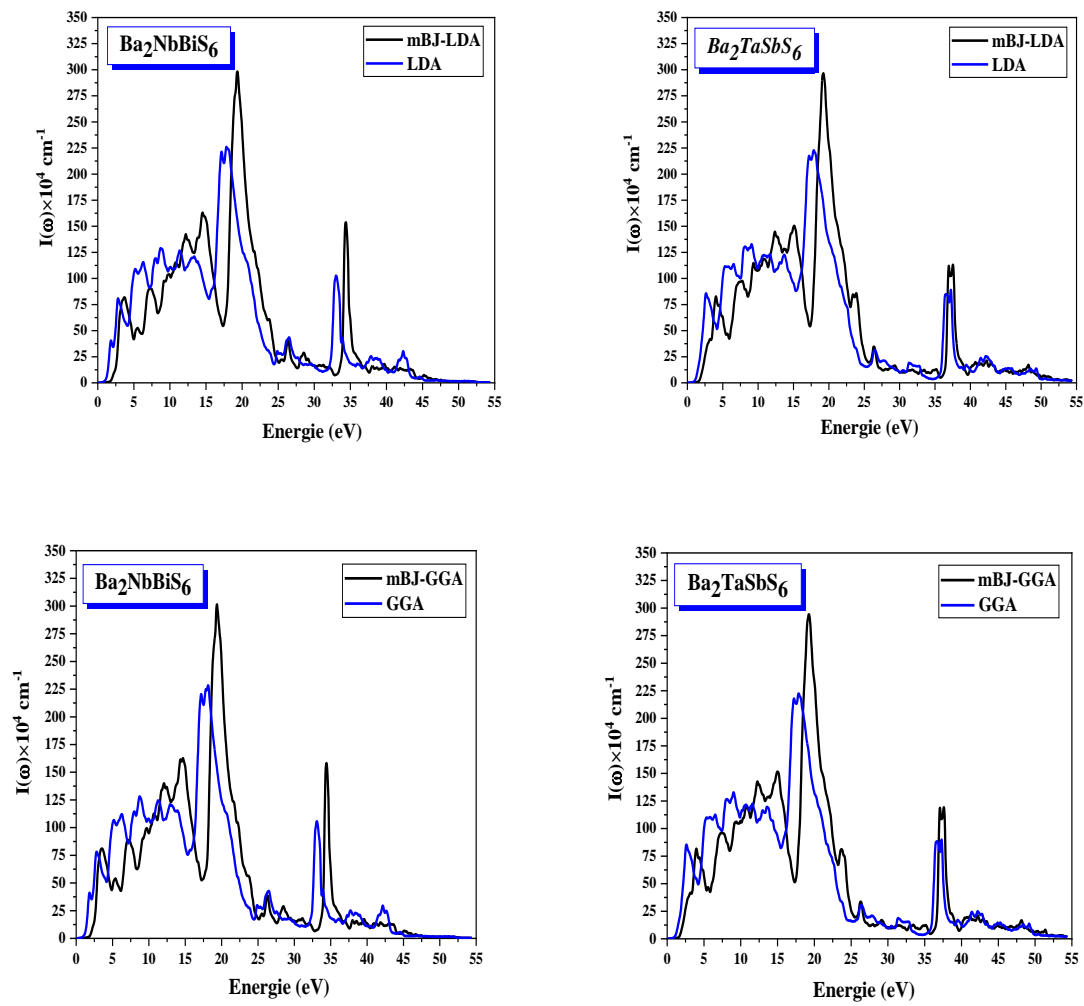


Figure (IV. 17) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

IV.3.3.6. 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 [28] :

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

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 [29] :

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

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (IV.18). On note que la conductivité optique du composé $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ est supérieure à la conductivité optique du composé $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$.

IV.3.3.7. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie des 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. 19) :

Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 20.4221 eV et 24.5855 eV (20.9119 eV et 25.0208 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA et mBJ-LDA. Le pic intense est observé à une énergie de 21.9459 eV, 22.9256 eV, 21.9187 eV, et 22.8167 eV (22.8439 eV, 24.3405 eV, 22.8711 eV, et 24.3678 eV) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement. Le pic de perte d'énergie le plus élevé est attribué au composé

$\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$. Notez que pour les composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$, le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ 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, la fréquence plasmatique ω_p de sa position de pic est de $3.3341 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $3.4830 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $3.3300 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, et $3.4664 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ($3.4705 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $3.6979 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $3.4747 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, et $3.7021 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$) pour $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ ($\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$) à l'aide des approximations LDA, mBJ-LDA, GGA, et mBJ-GGA respectivement.

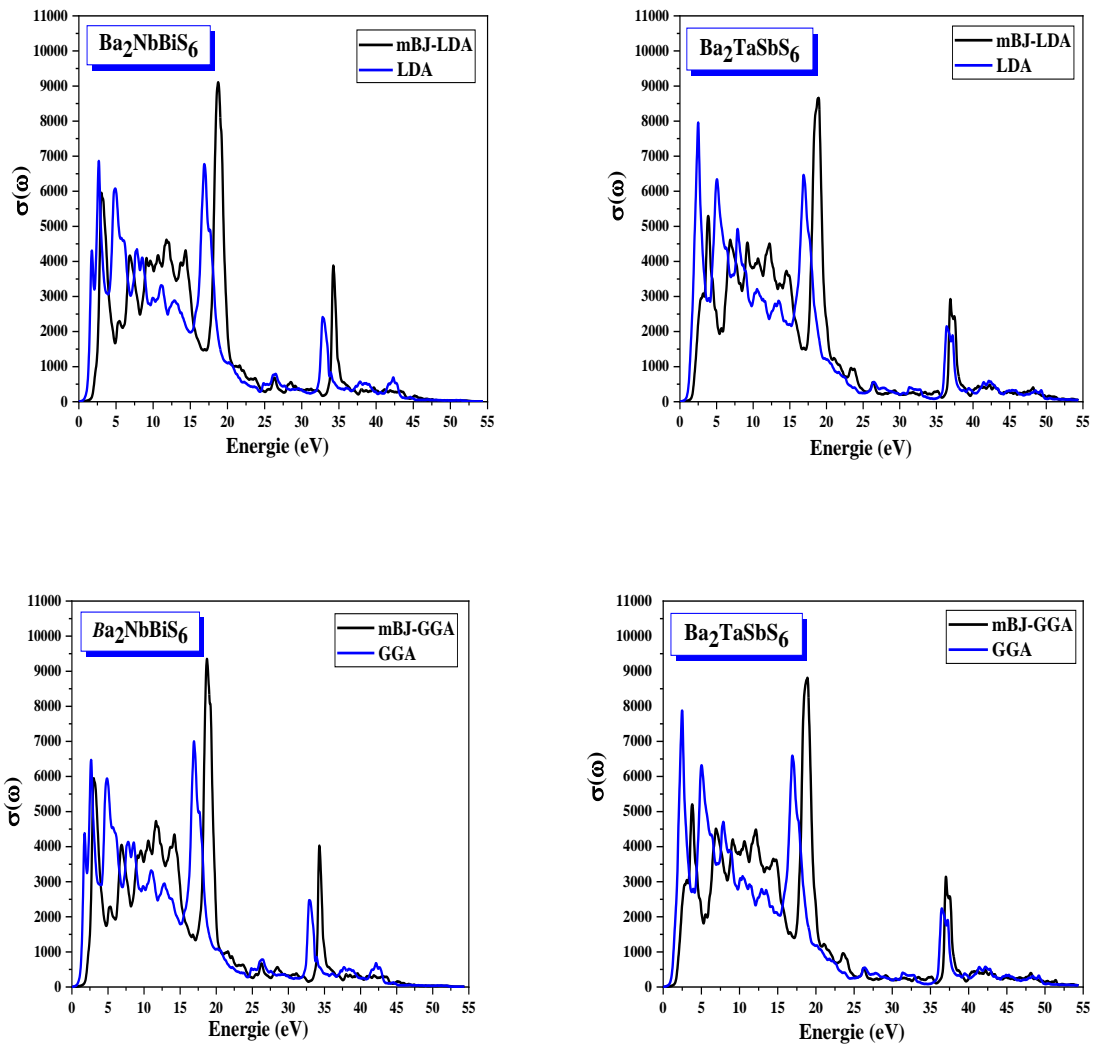


Figure (IV.18) : Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

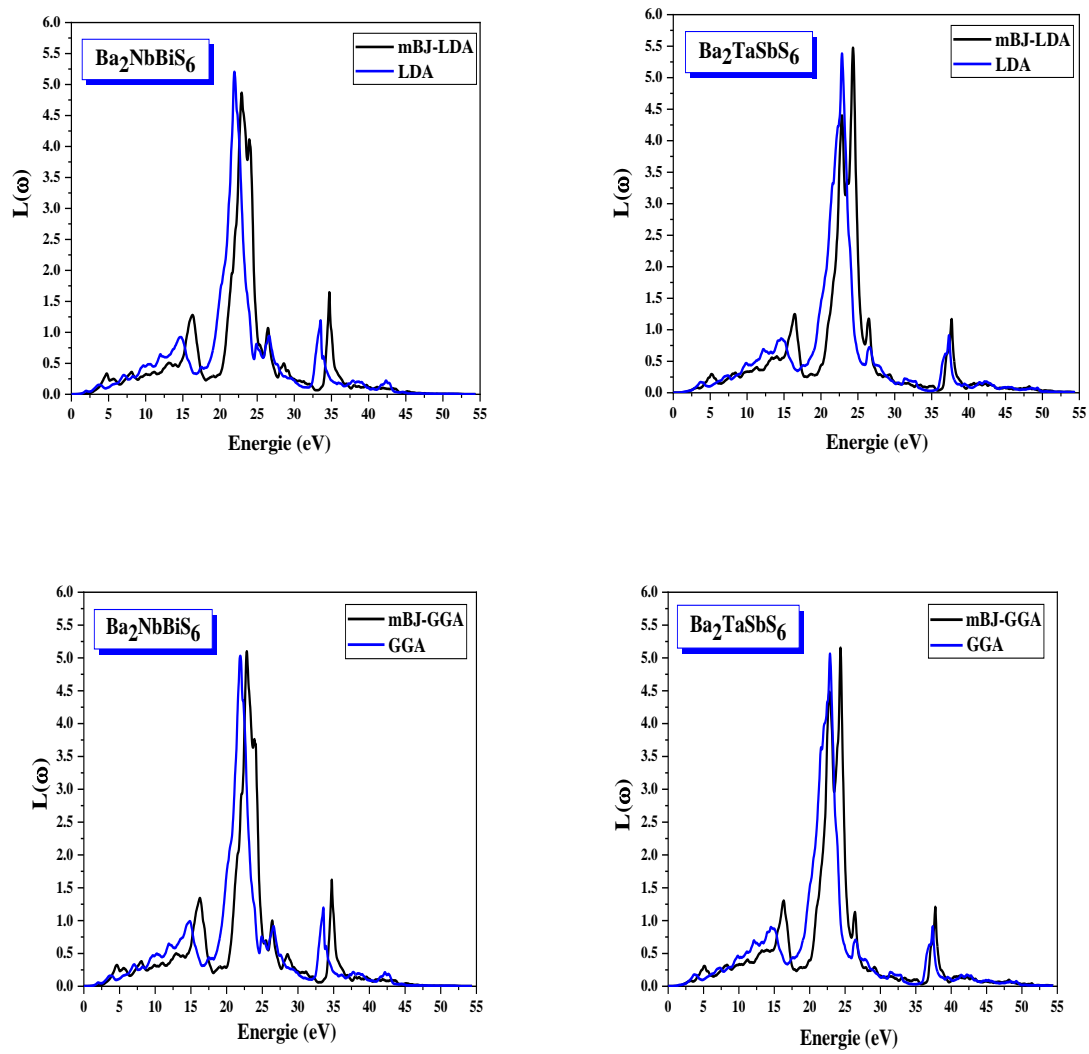


Figure (IV.18) : Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA, et mBJ-LDA.

Références :

- [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, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 100(13) (2008) 136406.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [7] Goldschmidt, V. M. Die gesetze der kristallochemie. *Naturwissenschaften* 1926, 14, 477-485.
- [8] Vasala, S.; Karppinen, M. A2B'B''O6 perovskites: a review. *Prog. Solid State Chem.* 2015, 43, 1-36.
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [10] Q. Sun, H. Chen, and W-J. Yin, *Chem. Mater.* 31 (2019) 244-250.
- [11] M. L. Agiorgousis, Y.-Y. Sun, H. Zeng, S. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 14570-14575.
- [12] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [13] H. Mathieu, *4 Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [14] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [15] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [16] 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.
- [17] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [18] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [19] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, *et al. Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [20] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).
- [21] 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.
- [22] J. L. Erskine, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.
- [23] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [24] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager IV, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M.
- [25] F. Wooten, *Academic press New York and London* (1972).

[26] A. Bakhshayeshi, M.M.Sarmazdeh, R.T.Mendi, A. Boochani: *J. Electron. Mater* 1.

[27] D. R. Penn, *Phys. Rev.B* 128 (1962) 2093.

[28] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M. E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.

[29] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail présente des investigations théoriques sur les différentes propriétés physiques des composés quaternaires des pérovskites doubles à base de chalcogénures Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 dans la structure cubique à faces centrées (CFC) étudiés à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Nos calculs ont été effectués à l'aide du code *Wien2k* basé sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier ces composés quaternaires grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 . Les résultats sont résumés comme suit :

Ba_2NbBiS_6 et Ba_2TaSbS_6 présentent une structure de pérovskite cristallisée dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$. Ba est lié à douze atomes S équivalents pour former des cuboctaèdres BaS_{12} . Toutes les longueurs de liaison Ba-S sont de 3.594 Å et 3.565 Å (3.547 Å et 3.524 Å) avec les approximations GGA et LDA respectivement pour le composé Ba_2NbBiS_6 (Ba_2TaSbS_6). (Ta/Nb) est lié à six atomes S équivalents pour former des octaèdres (Ta/Nb) O_6 . Toutes les longueurs de liaison Nb-S (Ta-S) sont de 2.400 Å et 2.381 Å (2.408 Å et 2.376 Å) avec les approximations GGA et LDA respectivement pour le composé Ba_2NbBiS_6 (Ba_2TaSbS_6). (Bi/Sb) est lié à six atomes S équivalents pour former des octaèdres (Bi/Sb) S_6 . Toutes les longueurs de liaison Bi-S (Sb-S) sont de 2.678 Å et 2.656 Å (2.605 Å et 2.605 Å) avec les approximations GGA et LDA respectivement pour le composé Ba_2NbBiS_6 (Ba_2TaSbS_6). S est lié dans une géométrie à deux coordonnées à quatre atomes équivalents de Ba^{+2} , un atome de (Ta/Nb), et un atome de (Bi/Sb).

L'énergie totale à l'équilibre pour les deux composés est systématiquement inférieure lorsque l'on utilise l'approximation GGA par rapport à l'approximation LDA. En outre, on peut observer que le module de compressibilité du composé chimique Ba_2TaSbS_6 est supérieur à celui du composé Ba_2NbBiS_6 , quelle que soit l'approximation utilisée.

Il est regrettable que l'on manque de résultats expérimentaux pouvant être utilisés pour une analyse comparative. La présente recherche constitue le premier cas de divulgation des valeurs énergétiques relatives à l'état fondamental E_{min} , B_0 et B' .

En l'état actuel des connaissances, il n'existe pas de données publiées concernant les valeurs du module de compressibilité de ces matériaux fascinant. Les résultats obtenus par le calcul

peuvent faciliter le lancement d'initiatives empiriques visant à caractériser ces matériaux innovants.

La structure de bandes des composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$ présente une nature semi-conductrice à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA. Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés aux points de symétrie élevé L et X, respectivement et l'énergie de *Fermi* est proche du VBM.

Pour la phase $Fm\bar{3}m$, nous remarquons un gap fondamental important et indirect E_g à l'aide de l'approximation mBJ-GGA d'environ 1.680 eV et 1.529 eV pour les deux composés $\text{Ba}_2\text{NbBiS}_6$ et $\text{Ba}_2\text{TaSbS}_6$, respectivement.

En mutant les ions Zr(IV), élément métallique de transition, en éléments de la paire solitaire s [$M(\text{III}) = \text{Bi}^{+3}$ ou Sb^{+3}] et en éléments du groupe VB [$M(\text{V}) = \text{Nb}^{+5}$, Ta^{+5}], une classe de pérovskites doubles de chalcogénure $\text{A}_2\text{M}(\text{III})\text{M}(\text{V})\text{X}_6$ [$\text{A} = \text{Ba}$; $\text{X} = \text{S}$] a été formée. Par ailleurs, le VBM est principalement composé de l'état de antiliane entre le $M(\text{III}) ns$ et l'anion $\text{X } 3p/4p$, et le CBM est un mélange de $M(\text{III}) np$ - anion $\text{X } 3p/4p$ et de $M(\text{V}) nd$ - $\text{X } 3p/4p$, ce qui donne des masses de trous et d'électrons presque symétriques.

Une bande interdite indirecte est souvent considérée comme une lacune dans une cellule solaire optimale, car l'absorption optique au bord de la bande est extrêmement faible. Cependant, une bande interdite indirecte avec un petit ΔE_g peut faciliter la séparation électron-trou pour éviter une recombinaison rapide, ce qui est bénéfique pour la performance de la cellule. Le ΔE_g des pérovskites doubles de chalcogénures est d'environ 0.2-0.5 eV, ce qui n'est pas aussi important que celui des pérovskites doubles d'halogénures $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (0.45-0.71 eV).

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 ainsi que la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ sont présentés et analysés, elles révèlent de petites différences d'énergie entre elles.

On observe également que nos composés 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.

En résumé, nous avons utilisé des méthodes de mutation chimique pour l'ingénierie des propriétés des pérovskites doubles de sulfure afin de concevoir des pérovskites stables et sans plomb pour les applications photovoltaïques.

Abstract

Organic–inorganic hybrid perovskite solar cells have recently been developed at an unprecedented rate as an emerging solar cell technology, with its certified power conversion efficiency (PCE) (23.7%) surpassing conventional thin-film contenders. However, the poor long-term stability and toxicity of Pb pose major setbacks to its commercialization. Theoretical calculations and experimental trial-and-error processes have recently aimed to find alternative perovskites, including inorganic halide perovskites (CsPbI₃, CsPbIBr₂, etc.), inorganic halide double perovskites (Cs₂AgBiBr₆, etc.), and chalcogenide single perovskites (BaZrS₃, etc.). However, their material properties are inferior to hybrid perovskite in terms of cell performance and material toxicity. Here, a class of lead-free chalcogenide double perovskites A₂M(III)M(V)X₆ [A = Ba²⁺; M(III) = Bi³⁺ or Sb³⁺; M(V) = Nb⁵⁺, Ta⁵⁺; X = S²⁻] are comprehensively investigated with respect to its stability and electronic and optical properties. First-principles calculations on bandgaps, optical absorption, and ideal power conversion efficiencies led to the selection of two stable double chalcogenide perovskites that exhibit superior optoelectronic properties, i.e., quasi-direct bandgaps, balanced electron and hole effective masses, and strong optical absorption owing to the strong antibonding character both at the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM). Additionally, the optical response of the compounds was examined in the energy range of 0 eV to 55 eV in terms of dielectric functions, optical reflectivity, refractive index, extinction coefficient, optical conductivity, and electron energy loss. The computed optical results indicate that all compounds exhibit optical polarization anisotropy. It is also observed that our compounds are in the UV region and that 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. In summary, we have used chemical mutation methods for engineering the properties of double sulphide perovskites to design stable and lead-free perovskites for photovoltaic applications.

Keywords : DFT ; optoelectronics ; chalcogenide double perovskites.

Résumé

Les cellules solaires pérovskites hybrides organiques-inorganiques ont récemment été développées à un rythme sans précédent en tant que technologie émergente de cellules solaires, avec un rendement de conversion de puissance (PCE) certifié (23,7 %) dépassant les concurrents conventionnels à couches minces. Cependant, la faible stabilité à long terme et la toxicité du Pb constituent des obstacles majeurs à sa commercialisation. Les calculs théoriques

إلكترونية ضوئية فائقة، أي فجوات النطاق شبه المباشر والإلكترون المتوازن والكتل الفعالة للثقب وامتصاص بصري قوي بسبب لخاصية التوصيل القوية في كل من الحد الأقصى لنطاق التكافؤ (VBM) والحد الأدنى لنطاق التوصيل (CBM) بالإضافة إلى ذلك، تم فحص الاستجابة الضوئية للمركبات في نطاق الطاقة من 0 eV إلى 55 eV من حيث الوظائف العازلة ، والانعكاسية البصرية ، ومعامل الانكسار ، ومعامل الانقراض ، والتوصيل البصري ، وفقدان طاقة الإلكترون. تشير النتائج البصرية المحسوبة إلى أن جميع المركبات تظهر تباين الاستقطاب البصري. ويلاحظ أيضًا أن مركباتنا موجودة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية وأن هذه المواد قد تكون مرشحة جيدة لأجهزة الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية وبواعث الضوء فوق البنفسجي وتطبيقات إلكترونيات الطاقة نظرًا لحدود امتصاصها الأساسية وأعلى قمم امتصاص. باختصار، لقد استخدمنا طرق الطفرات الكيميائية لهندسة خصائص بيروفسكايت الكبريتيد المزدوج لتصميم بيروفسكايت مستقر وخالي من الرصاص للتطبيقات الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: DFT ; الإلكترونيات الضوئية ; بيروفسكايتز كالكوجينيد مزدوج.