

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/ENR/06/2025



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Énergétique et
Energies renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

Fodile Kaddour

Intitulé

**Propriétés électroniques de quelques matériaux
Pour l'application dans l'énergie Solaire**

Soutenu le 18/06 /2025 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Promoteur
GHELLAB Torkia	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire: 2024/2025



Dédicace

Dédicace

Je dédie ce précieux ouvrage à **ma mère et à mon père, et mon grand frère** que « **Dieu** » leur accorde sa miséricorde et leur accorde le Paradis.

✚ À ma femme et à mes enfants : **Fatima Zohra , Nassim et Yahya**
« **Zimo** ».

✚ À mes frères et sœurs et à leurs enfants.

✚ À tous mes proches, en particulier :

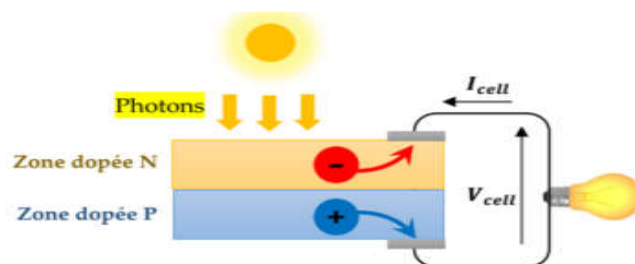
Seyf B , Hadj Samir, Amina H, Dr Kacem , Ayoub, Ibrahim,

Abd El Karim et Son Frère Brahim Les Informaticiens.

✚ À tous les professeurs et encadrants qui m'ont soutenu de près ou de loin, en particulier : **le Pr. Latteli H'mida,**

qui a été le premier à m'apprendre à me servir Ms-Dos

✚ À mes lycéens et étudiants, en particulier à **l'Université de M'Sila.**



Remerciement

« Nous remercions **Dieu** Tout-Puissant de nous avoir accordé la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail »

➤ Nous adressons nos sincères remerciements à notre Encadreur :

✚ le professeur : **Baaziz Hakim**

de l'Université de M'sila, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ses conseils avisés tout au long de la réalisation de ce projet final.

➤ Nous adressons également nos sincères remerciement aux membres du comité d'arbitrage :

✚ le Maître de conférence Professeur : **CHARIFI Zoulikha**

✚ l'examineur Professeur : **Ghellab Torkia.**

de l'Université de M'sila, pour leur disponibilité à examiner et juger ce travail.

➤ Nous remercions également :

✚ **Dr Saadoun Samira** pour sa patience et son ouverture d'esprit dans la fourniture des explications et des informations.

✚ **Dr Saadi Al-Tayeb** pour son soutien Académique et moral.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace	
Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01
Références	03

Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires et les Matériaux pérovskites

Partie I : Généralités sur les cellules solaires

I.1.Introduction.....	04
I.2. Historique de l'énergie photovoltaïque	04
I.3. Le principe de l'effet photovoltaïque	05
I.4. Cellule photoconductrice.....	08
I.5. La cellule solaire.....	08
I.6. Caractéristiques de la cellule solair.....	09
I.7. Paramètres électriques de la cellule solaire	10
I.7.1 Le photo-courant I_{ph}	10
I.7.2 Le photo-voltage V_{ph}	11
I.7.3 Puissance débitée par une cellule solaire	12
I.7.4 Le facteur de forme FF (facteur de remplissage)	12
I.7.5 Le rendement de conversion (η)	13
I.8. Générations de la cellule solaire.....	15
I.8.1. Première génération	17
I.8.2. Deuxième génération	18
I.8.3. Troisième génération.....	20
I.9.Panneaux solaires (Générateur Photovoltaïque GPV)	22
I.10 Avantages et inconvénients d'un système photovoltaïque	22
Conclusion	23
Références.....	24

Partie II : Matériaux pérovskites

I.1.Introduction	26
I.2. Présentation des pérovskites	26
I.3. Les type des matériaux pérovskites.....	26
I.3.1. Pérovskites simples.....	27
I.3.2 Doubles pérovskites.....	27
I.4. Critères de stabilité d'une structure pérovskites	28
I.4.1. Le facteur de tolérance Goldschmidt.....	29
I.4.1.a. Pérovskites simples.....	29
I.4.1.b. Doubles pérovskites.....	29
I.4.2. Ionicité des liaisons.....	30
I.4.2.a. Pérovskites simples.....	30
I.4.2.b. Doubles pérovskites.....	30
I.5. Applications des matériaux pérovskites	31
I.5.1. Diode électroluminescente (LED)	32
I.5.2. Laser	32
I.5.3. Cellules solaires	32
I.5.3.a. Pérovskites en cellules solaires	33
I.5.3.b. Architectures des cellules à base des pérovskites	33
I.5.3.c. Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de Pérovskite.	34
I.5.3.d. Performances des cellules solaires en pérovskites.....	35
Conclusion.....	36
Références	37

II.1. Introduction	40
II.2. Équation de Schrödinger	40
II.2.1. Approximation de Born - Oppenheimer	42
II.2.2. Approximation de Hartree (électrons libres)	43
II.2.3. Approximation de Hartree - Fock	43
II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	44
II.3.1. La densité électronique.....	45
II.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	45
II.3.2.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	45
II.3.2.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	46
II.3.3. Les équations de Kohn-Sham	47
II.3.4. Implémentation de la DFT	50
II.3.5. Fonctionnelle énergie d'échange-corrélation.....	51
II.3.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	51
II.3.5.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	51
II.3.5.3. Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj	51
II.3.6. La résolution des équations de Kohn-Sham	52
II.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	54
II.4.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	54
II.4.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	56
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_i)	57
II.6. Le code de calcul « Wien2k »	57
Références.....	60

III.1. Introduction	63
III.2. Cristallographie	63
III.3. Détails de calcul	65
III.4. Les propriétés structurales du composé Cs_2InBiX_6 (X=Br, X=Cl)	66
III.4.1. Détermination des paramètres structuraux	66
III.5. Les propriétés électroniques du composé Cs_2InBiX_6 (X=Br, X=Cl)	70
III.5.1. La structure de bande d'énergie	70
III.5.2. La densité d'états électronique (DOS)	74
III.6. Les propriétés optiques du composé Cs_2InBiX_6 (X=Br, X=Cl)	78
III.6.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	80
III.6.2. La partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	81
III.6.3. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$	84
III.6.4. Réflectivité optique $R(\omega)$	85
III.6.5. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$	86
III.6.6. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$	87
Références	88
Conclusion générale	89
Résumé	91
Abstract	92
..... ملخص	93

An orange sticky note with a folded bottom-right corner, containing the text 'Liste des Figures'.

Liste des Figures

Chapitre I: Généralités sur les cellules solaires et les Matériaux pérovskites

Partie I : Généralités sur les cellules solaires

Figure I.1. Courbes de dispersion : a) Photons dans le vide et dans le SC, b) Electrons dans le vide c) Electrons dans un semi-conducteur à gap direct, d) Electrons dans un semi-conducteur à gap indirect	07
Figure I.2. Transitions électroniques entre extrêmes BV-BC : a) SC à gap direct : transitions verticales (radiatives), b) SC à gap indirect : transitions obliques (radiatives au 1er ordre), c) Absorption directe de photons dans un SC à gap indirect	07
Figure. I.3. Principe d'une cellule photoconductrice	08
Figure I.4. Illustration de l'effet photovoltaïque	09
Figure I.5. Caractéristiques courant-tension I(V) (Ligne continue) et puissance (Ligne pointillée) D'une cellule solaire	10
Figure I.6 Schéma équivalent de la cellule solaire idéale	10
Figure I.7. Courant d'une cellule photovoltaïque (photodiode). En premier lieu, la diode est Polarisée en inverse par une tension négative, notée V_0	11
Figure I.8. Schéma équivalent du modèle à quatre paramètres (L4P)	13
Figure I.9. Rendement d'une cellule solaire (pour différents matériaux)	15
Figure I.10. Différentes générations de la cellule solaire	16
Figure I.11. (a) Exemples de technologies photovoltaïques	16
(b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques	
Figure I.12 : Cellules (a) monocristallines et (b) poly-cristallines [12-17].	17
Figure I.13 : Cellule en silicium amorphe.	18
Figure I.14: Cellules de CIGS.	19
Figure I.15: Cellules de CdTe.	19
Figure I.16: Cellules solaires organiques.	20
Figure I.17: Structure des cellules multicolores.	21
Figure I.18: Cellules solaires à colorant.	21
Figure I.19: Le passage d'une cellule à un champ photovoltaïque	22

Partie II : Matériaux pérovskites

Figure II.1. a) Structure cristalline de la pérovskite CaTiO_3 , b) Matériau pérovskite CaTiO_3	26
Figure II.2. Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique.....	27
a) atome B à l'origine (octaèdre BX_6 représenté), b) atome A à l'origine de la maille	
Figure II.3. 3Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$).	
Les cations sont situés au centre de chaque cellule	29
Figure II.4. Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple:	30
a) Maille d'une pérovskite simple. b) Milieu de la maille cubique.	
c) Face de la maille cubique	
Figure II.5. (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p-i-n	32
(b)Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p-i-n. HTL, couche de Transport de trous ; EML, couche émettrice ; ETL, couche de transport d'électrons.	
Figure II.6. Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite : ...	34
(a) méso-poreux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire	
(d) p-i-n planaire	
Figure II.7. Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les Cellules solaires à base de pérovskite.	36

Chapitre II : Méthodes de calcul

Figure II.1. La forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal	42
Figure II.2. Illustration de la partie cinétique et potentielle de l'hamiltonien	43
Figure II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	44
Figure II.4. La première approximation de Hohenberg et Khon	46
Figure II.5. La deuxième approximation de Hohenberg et Khon	47
Figure II.6. Cycle auto cohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique	49
Figure II.7. Cycle auto-cohérent lors d'une optimisation de géométrie	50
Figure II.8. Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT	51

Figure II.9. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	54
Figure II.10. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	55
Figure II.11. Structure du programme WIEN2K	60

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1. (a) Structure cristallin cubique	63
Figure III.2. La variation de l'énergie en fonction du volume du $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ Calculée par l'approximation LDA et GGA.	68
Figure III.3. La variation de l'énergie en fonction du volume du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ Calculée par l'approximation LDA et GGA.	69
Figure III.4. Structures de bandes d'énergie du $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Fm-3m	71
Figure III.5. Structures de bandes d'énergie du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Fm-3m	72
Figure III.6.a-b La densité d'états électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ dans la structure pérovskite cubique en utilisant GGA, mBJ-GGA	74
Figure III.7.a-b La densité d'états électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ dans la structure pérovskite cubique en utilisant GGA, mBJ-GGA	77
Figure III.8. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des pérovskites cubiques de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	80
Figure III.9. La partie réel $\epsilon_1(\omega)$ des pérovskites cubiques de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.	83
Figure III.10. L'indice de réfraction des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	83
Figure III.11. Le coefficient d'extinction des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	84
Figure III.12. La réflectivité optique des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	85
Figure III.13. La fonction de perte d'énergie des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	86
Figure III.14. Le coefficient d'absorption des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	87

An orange sticky note with a folded bottom-right corner, containing the text 'Liste des Tableaux'.

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Cellules solaires de la 1ère génération a FhG-ISE : Fraunhofer-Institut Solaire Energie système.	17
Tableau I-2. Exemples de cellules solaires de la 2ème génération ; aFhG ISE : NREL : National Renewable Energy Laboratory; cAIST: Japanese	18
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
Tableau I.3. Exemples de cellules solaires de la 3ème génération.	20
Tableau III.1. La configuration électronique des éléments des atomes du composé Cs ₂ InBiX ₆ (X=Br, X=Cl).	64
Tableau III.2. Les valeurs de R _{mt} *K _{max} , K points, R _{mt} pour le composé Cs ₂ InBiX ₆ (X=Br, X=Cl).	65
Tableau III.3. Le paramètre du réseau a(A0), le module de compressibilité B(GPa), et sa dérivées B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry) calculées par les deux approximations GGA et LDA	67
Tableau III.4. Les valeurs des gaps énergétiques pour les composés Cs ₂ InBiX ₆ (X=Br, X=Cl) calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA.	73
Tableau III.5. Les valeurs $\epsilon_1(\mathbf{0})$ et $n(\mathbf{0})$ des pérovskites cubiques de Cs ₂ InBiX ₆ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	82
Tableau III.6. Les valeurs R(0) des pérovskites cubiques de Cs ₂ InBiX ₆ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	85

Nomenclature :

Symbole	Désignation	Unités
	Longueur d'onde	[μm]
G	Rayonnement globale incident	[W/m ²]
P _{in}	La puissance lumineuse incidente	[W]
V _{oc}	La tension de circuit ouvert	[V]
J _{sc}	La densité de courant de court-circuit	[A]
J	La densité courant	[A]
V	La tension	[V]
V _{max}	La coordonnée de tension	[V]
I _{max}	La coordonnée de courant	[A]
P _{maxfourni}	La puissance maximale délivrée par la cellule	[W]
P _{maxthéorique}	La puissance maximale théorique	[W]
T _e	Énergie cinétique totale des électrons	[eV]
T _N	Énergie cinétique totale des noyaux	[eV]
V _{ee}	Énergie potentielle d'interaction électron-électron	[eV]
V _{NN}	Énergie potentielle d'interaction noyau-noyau	[eV]
V _{Ne}	Énergie potentielle d'interaction noyau-électron	[eV]
V _{xc}	Le potentiel d'échange et de corrélation	[eV]
E	L'énergie	[eV]
Exc	L'énergie d'échange-corrélation	[eV]
EF	L'énergie de fermi	[eV]
E _g	Gap d'énergie	[eV]
t	Facteur de tolérance Goldshmid	
$\rho(r)$	La densité électronique	
Ω	Le volume de la cellule	[u.a] ³
1	La partie réelle de la fonction diélectrique	[ω]
2	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	[ω]
K	Le coefficient d'extinction	[ω]
R	Réfectivité optique	[ω]
L	La fonction de perte d'énergie	[ω]
I	Le coefficient d'absorption	[ω]
n	L'indice de réfraction	[ω]

Abréviations :

Symbole	désignation
PV	Photovoltaïque
DC ou CC	Le courant continu ou direct current en anglais
FF	Facteur de Forme
PCE	Le rendement de conversion énergétique
EQE	Efficacité quantique externe
IPCE	Incident Photon-à-Courant efficacité
DSSC	Les cellules solaires à colorant
PSC	La cellule solaire à pérovskite
OPV	Les photovoltaïques organiques
ETL	Couche de transport d'électrons
HTL	Couche de transport de trous
DFT	La théorie de la fonctionnelle de densité
LDA	L'approximation de la densité locale
GGA	L'approximation du gradient généralisé
TB-mBJ	L'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha
LSDA	Approximation de la densité de spin local
APW	La méthode des ondes planes augmentées
LAPW	Onde plane augmentée linéarisée
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées
SCF	La méthode du champ auto-cohérent
MT	MuffinTin
RMT	Le plus petit rayon des sphères muffin-tin
K_{\max}	Le plus grand vecteur d'onde
DOS	La densité d'états électroniques



Introduction

général



Introduction:

L'énergie solaire est l'énergie alternative vers laquelle le monde s'est tourné pour atteindre l'autosuffisance énergétique loin des énergies fossiles

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Connus pour leurs propriétés électroniques et optiques, les semi-conducteurs interviennent dans tous les équipements électriques, électroniques et optiques [1]. L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de plus utilisées par les physiciens [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. La DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle

de la densité DFT [4]. Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Ce mémoire a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs tel que ($\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$) une famille des pérovskites.

La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Le premier chapitre présente de manière générale les matériaux de la famille des pérovskites et de l'énergie solaire.

Le deuxième chapitre, décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé GGA et l'approximation de la densité local (LDA).

Le troisième chapitre, est réservé à la présentation des résultats obtenus avec une discussion des propriétés telles que (le paramètre de réseau) et électroniques telles que (structure des bandes et densité d'états électronique) des semi-conducteurs pérovskites.

Finalement, nous achèverons notre travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus dans cette étude [5].

Références :

- [1] N. Madani . Mémoire de master , Université Dr. Tahar Moulay de Saida (2013).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361, (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] J. R. Stephens. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys I", Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).
- [5] Saad Ibrahim Mémoire de Master , Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2022).



Chapitre I

**Généralités Sur l'énergie
photovoltaïque**

et

les Matériaux Pérovskites



Partie I

Généralités Sur l'énergie

photovoltaïque

« les Cellules Solaires »

I.1.Introduction

le soleil est une source énergétique quasiment illimitée, il pourrait couvrir plusieurs milliers de fois notre consommation globale d'énergie. C'est pourquoi, l'homme cherche depuis longtemps a mettre a profit cette énergie importante et diffusée sur l'ensemble de la planète.

Il est arrivé a réaliser cet objectif par le moyen dit cellule photovoltaïque ou l'énergie électrique provenant d'une conversion photovoltaïque a partir de l'énergie solaire est devenue une alternative incontournable aux autres sources énergétiques en voie d'épuisement tel que le pétrole.

Dans ce chapitre, nous présenterons des généralités sur les cellules solaires, en commençant par un bref historique sur l'énergie renouvelable puis la présentation de l'effet photovoltaïque puisqu'il est le principe de base de fonctionnement de la cellule solaire.

Nous allons également exposer le principe, les caractéristiques et les paramètres de la cellule solaire, ainsi que les différentes générations de cette cellule.

Nous concluons ce chapitre par quelques avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.

I.2. Historique de l'énergie photovoltaïque :

L'humanité connaît la force du soleil depuis toujours et il est intéressant d'observer comment l'utilisation d'énergie provenant du soleil a évolué. En réalité cette énergie telle que l'utilisation de la lumière ou du soleil est beaucoup plus ancienne. Il y a des milliers d'années, des civilisations différentes ont honoré le soleil comme un vrai dieu.

En 212 avant JC, Archimède a utilisé le soleil pour arrêter la flotte romaine en se servant des miroirs en bronze poli. Avec ces miroirs il a réussi à mettre le feu à la flotte à distance. Plusieurs décennies ont séparé les premières applications spécifiques du photovoltaïque à la maturité technologique permettant un large accès à l'électricité. Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque [1, 2, 3].

1839: La transformation de la lumière du soleil en courant électrique revient à cette date, le physicien français Edmond Becquerel a découvert le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est l'effet photovoltaïque.

1875 : Werner Von Siemens a exposé devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire.

1905 : Albert Einstein a écrit que la lumière pouvait entrer à l'intérieur des atomes, et que la collision entre les photons et les atomes pouvait faire sortir des électrons de leurs orbites et permettre la création d'un courant électrique.

1912 : Albert Einstein sera le premier à expliquer le phénomène d'effet photovoltaïque, et reçoit le prix Nobel de physique en 1921 pour cette explication.

1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettaient au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

1958 : Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.

1983 : La première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourait une distance de 4000 km en Australie.

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se sont généralisés depuis 2001. Actuellement la production mondiale de l'électricité à base d'énergie solaire est d'environ : 185.9 TWh [4].

I.3. Le principe de l'effet photovoltaïque :

L'interaction du rayonnement avec les électrons du semi-conducteur se manifeste, soit par une émission ou par une absorption :

- ✓ L'émission peut être spontanée ou stimulée.

Dans la première, l'électron de la bande de (BC) peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence (BV) avec émission d'un photon. Ce processus est mis à profit dans les émetteurs de rayonnements (diodes électroluminescentes LED).

Dans la deuxième, le photon présent dans le semi-conducteur peut induire la transition d'un électron de BC vers un état vide de BV, avec émission d'un second photon de même énergie : processus mis à profit dans les lasers à semi-conducteurs [5].

✓ L'absorption fondamentale, où le photon peut induire le saut de l'électron d'un état occupé de BV vers un état libre de BC : processus mis à profit dans les capteurs de rayonnement (tels que les cellules solaire dites photopiles). On rappelle que l'étude de l'interaction rayonnement-matière (échange d'énergie dans une CS) est mieux matérialisée par la représentation corpusculaire du rayonnement suggérée par Einstein : l'énergie du rayonnement n'est pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules appelées ensuite photons. L'énergie (en J) du photon est donc :

$$\mathbf{E = h\nu = \omega} \quad \mathbf{(I.1)}$$

Où

- h est la constante de Planck (J.s).
- $\hbar = h/2\pi$ et la constante de Planck réduite (constante de Dirac).
- ν est la fréquence de la lumière (en Hz).
- ω est la fréquence angulaire ou la pulsation (en rad/s).

La relation de dispersion du photon (Figure I.1) relie l'énergie au vecteur d'onde :

$$\mathbf{E = c/\sqrt{\epsilon_r} \cdot k} \quad \mathbf{(I.2)}$$

Avec :

- c la vitesse de la lumière.
- k le vecteur d'onde du photon.
- ϵ_r est la constante diélectrique relative.

Si le rayonnement est caractérisé par sa longueur d'onde (λ) dans le vide (ou l'air) mesurée en microns, le semi-conducteur est caractérisé par son gap mesuré en électronvolt. L'étude des composants optoélectroniques mettent en jeu l'interaction énergie-longueur d'onde, pour traduire en eV la caractéristique d'un rayonnement définie en μm [5-6] :

$$\mathbf{E = c/\lambda} \quad \text{ou} \quad \text{encore :} \quad \mathbf{E(\text{eV}) = 1.24/\lambda(\mu\text{m})} \quad \mathbf{(I.3)}$$

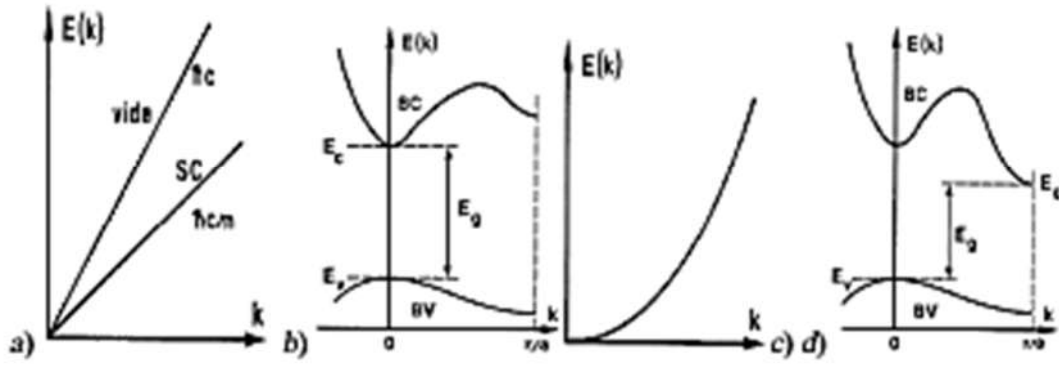


Figure I.1 Courbes de dispersion, a) Photons dans le vide et dans le SC, b) Electrons dans le vide, c) Electrons dans un semi-conducteur à gap direct, d) Electrons dans un semi-conducteur à gap indirect [5].

Si le vecteur d'onde des photons est $k=2\pi/\lambda$ (de l'ordre de 10^{-3}\AA^{-1}), celui des électrons varie de zéro au centre de la zone de Brillouin à $k_0 = \pi/a$ en bord de zone (a est le paramètre de maille du semi-conducteur). a est de l'ordre de quelques \AA , et le vecteur d'onde de l'électron de bord de zone est de l'ordre de 1\AA^{-1} . La courbe de dispersion du photon (Figure. I.1.a) est presque verticale, i.e., si on exclut une petite zone très étroite autour de $k=0$, le vecteur d'onde du photon est toujours négligeable devant celui de l'électron.

La transition de l'électron entre les BV et BC (figure I.2), se fait donc avec conservation du vecteur d'onde: les transitions radiatives (accompagnées d'absorption ou d'émission d'un photon) sont verticales dans l'espace des vecteurs d'onde (k) [5-8].

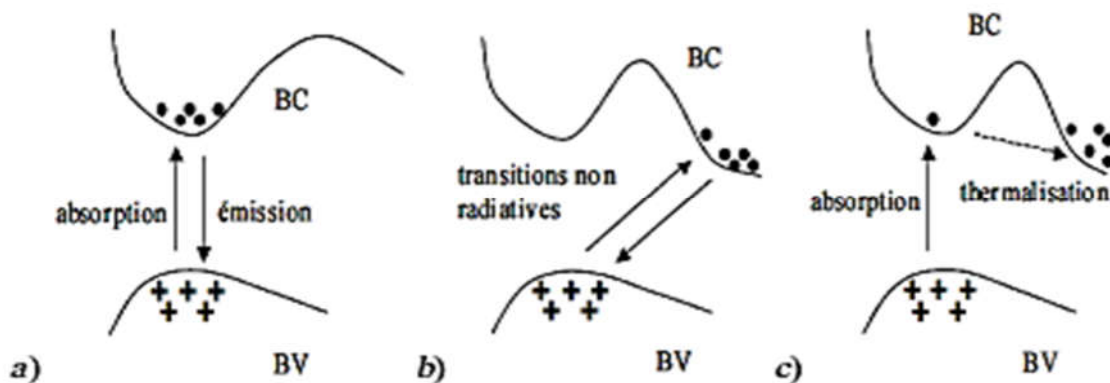


Figure. I.2. Transitions électroniques entre extrêmes BV-BC :

- a) SC à gap direct : transitions verticales (radiatives), b) SC à gap indirect : transitions obliques (radiatives au 1er ordre), c) Absorption directe de photons dans un SC à gap indirect [5].

I.4. Cellule photoconductrice :

Lorsqu' un semi-conducteur (SC) est photo-excité, tout porteur excédentaire créé diffuse et se recombine : cas d'une cellule photoconductrice exploitant l'augmentation de conductivité électrique du SC, qui résulte de la création de porteurs sous éclairnement (Fig.I.3).

Une source de tension débite un courant I dans le semi-conducteur par l'intermédiaire de deux contacts ohmiques. La variation du nombre de porteurs entraîne une augmentation de conductivité du matériau, donc de la conductance du barreau, et par suite du courant I et de la tension de sortie V_s .

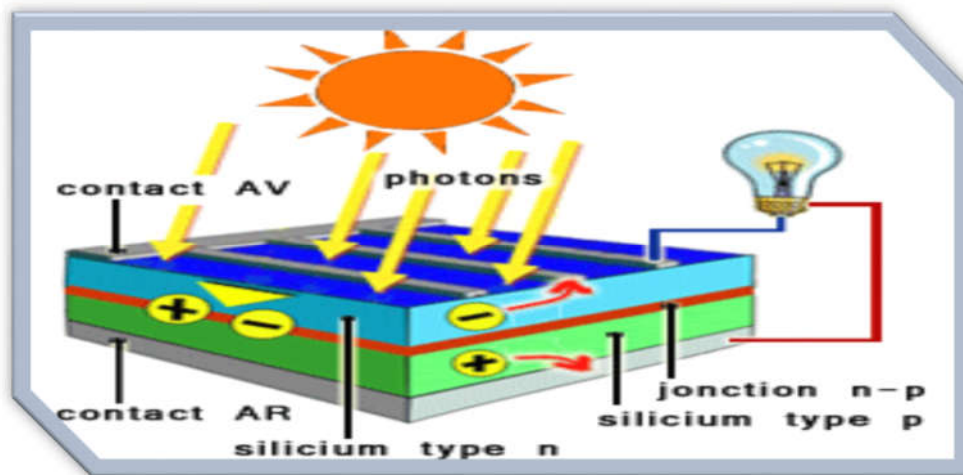


Figure. I.3. Principe d'une cellule photoconductrice [5].

I.5. La Cellule Solaire :

Une cellule solaire est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène [9].

Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trous dans le matériau semi-conducteur.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron / trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure I-4.

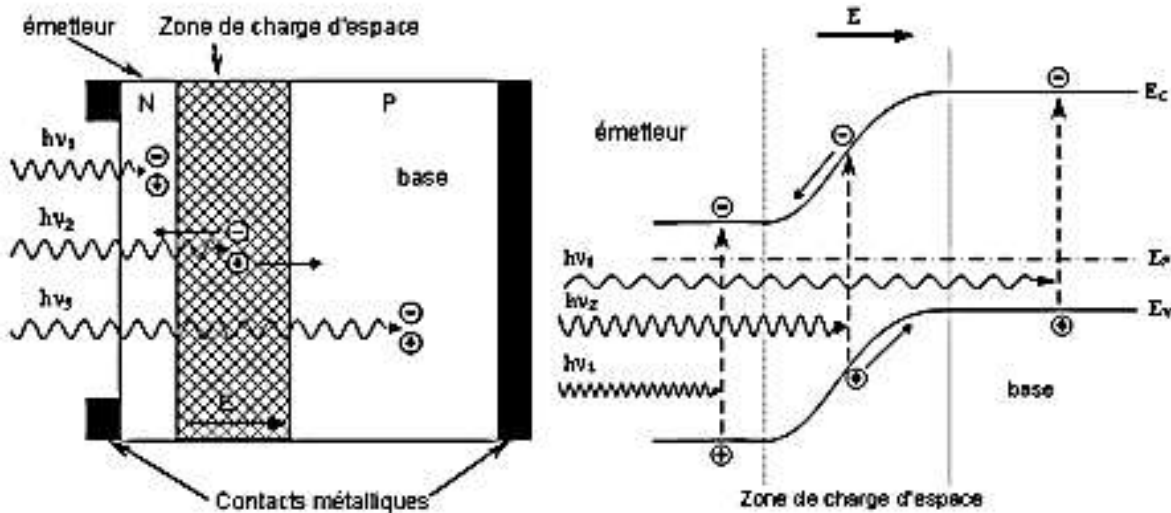


Figure I.4. Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace (ZCE). Les photo porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créés par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique: les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photo-courant de génération.

I.6. Caractéristiques de la cellule solaire :

Les différentes cellules solaires ont des caractéristiques statiques non linéaires telles que la caractéristique courant-tension (Courant-Voltage I-V), la caractéristique puissance - tension (Power-Voltage P-V) et la caractéristique puissance-courant (Power-Courant P-I) comme le montre la figure I.5.

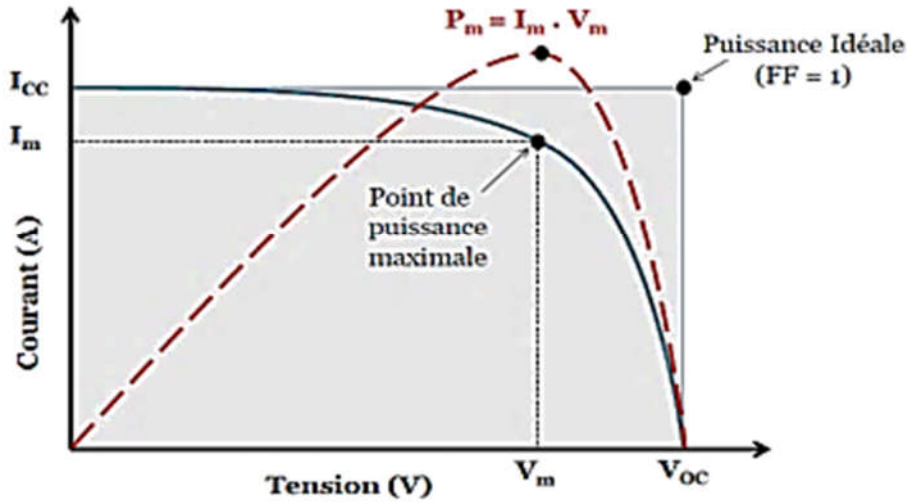


Figure I.5. Caractéristiques courant-tension I(V) (Ligne continue) et puissance (Ligne pointillée) d'une cellule solaire.

I.7. Paramètres électriques de la cellule solaire :

Les différentes caractéristiques d'une cellule solaire (Figure I.5) sont exploitées pour extraire graphiquement les différents paramètres électriques essentiels de cette cellule. Ces paramètres sont liés avec le modèle de la cellule solaire. On considère qu'une cellule solaire idéale est équivalente à une diode parfaite avec une source de courant liée en parallèle comme le montre la figure suivante :

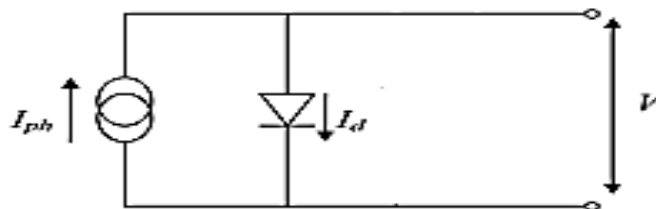


Figure I-6 : Schéma équivalent de la cellule solaire idéale.

I.7.1 Le photo-courant I_{ph} : (courant de court-circuit, noté I_{cc} (en anglais I_{sc}))

L'évolution du courant I en fonction de la tension dans une diode est donnée par la relation suivante :

$$I = I_s [e^{eV/kT} - 1] \tag{I.4}$$

Où :

- e est la charge de l'électron.
- V est la tension (photo-voltage) aux bornes de la photodiode.
- k est la constante de Boltzmann et T la température (en °K).

Pour la cellule solaire, les différentes contributions s'ajoutent pour créer un photo-courant résultant I_{ph} contribuant au courant inverse de la diode. L'expression (I.4) s'écrit alors :

$$I(v) = I_s [e^{eV/kT} - 1] - I_{ph} \quad (I.5)$$

La figure. I.7 illustre la caractéristique $I(V)$ de la photodiode où I_{ph} est indépendant de la tension de polarisation. En pratique, on mesure soit I_{ph} débité par la diode, soit V apparaissant aux bornes de la diode.

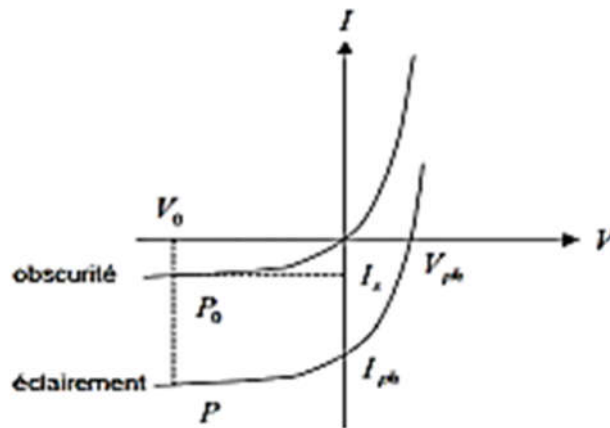


Figure.I.7. Courant d'une cellule photovoltaïque (photodiode) [5].

En premier lieu, la diode est polarisée en inverse par une tension négative, notée V_0 .

Si $-V_0 \gg kT/e$, l'expression (I.5) s'écrit alors :

$$I(v) = - (I_{ph} + I_s) \quad (I.6)$$

I_s est en pratique très inférieur à I_{ph} (tel que le courant mesuré est égal au photo-courant), donc proportionnel au rayonnement incident et de la surface de la cellule.

I.7.2 Le photo-voltage V_{ph} (la tension de circuit-ouvert, notée VCO)

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} \cdot \ln(1 + I_{ph}/I_s) \quad (I.7)$$

C'est la tension maximale aux bornes de la cellule à courant nul ($I = 0$). En mode photovoltaïque, la diode se connecte aux bornes d'un voltmètre, le courant est donc nul. Alors, la tension est égale au photo-voltage ($V=V_{ph}$), et l'expression (I.5) donne :

V_{ph} varie alors logarithmiquement avec I_{ph} , et par conséquent avec la variation de la Température et l'intensité du rayonnement.

1.7.3 Puissance débitée par une cellule solaire :

La puissance que peut fournir une cellule solaire est donnée par le produit entre le courant I et la tension V de cette cellule :

$$P = V.I = V. [I_{ph} - I_s (e^{eV/kT} - 1)] \quad (I.8)$$

La puissance P est maximum au point P_m (Maximum Power Point MPP), obtenue pour un courant et une tension optimaux (I_{max}, V_{max}) **figure I.5**. Cette puissance est définie par dP/dV=0, soit l'égalité :

$$I_{ph} - I_s (e^{eV/kT} - 1) - I_s \frac{eV}{kT} e^{eV/kT} = 0 \quad (I.9)$$

Au point P_m, la tension V_m et le courant I_m sont donnés par :

$$\left[1 + \frac{eV_m}{kT} \right] e^{eV_m/kT} = 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (I.10)$$

Et

$$I_m = I_s \frac{e}{kT} V_m e^{eV/kT} \quad (I.11)$$

La puissance débitée, donnée par le produit V_m*I_m, s'écrit donc :

$$P_m = V_m. I_m = FF. I_{cc}. V_{co} \quad (I.12)$$

Où : FF, V_{CO} et I_{CC} sont respectivement, le facteur de remplissage (dit encore facteur de forme), la tension à sortie ouverte (Open Circuit Voltage) et le courant à sortie court-circuit (Short circuit Current).

1.7.4 Le facteur de forme FF (facteur de remplissage) :

Ce facteur désigne le rapport entre puissance maximale fournie (P_{max}) et le produit ICC VCO...comme illustre la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}.V_{co}} \quad (I.13)$$

FF est le facteur de remplissage mesurant le caractère rectangulaire de la courbe I(V).

Il est toujours inférieur à 1 en raison de l'influence de la tension aux bornes de la jonction V_j et la résistance série de la diode r_s , le courant et la tension de sortie sont donnés par :

$$I = I_{ph} - I_s \left[e^{eV/kT} - 1 \right] \tag{I.14}$$

et $V = V_j - r_s I$

La caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire est alors donnée par :

$$I = I_{ph} - I_s \left[e^{e(V_j - r_s I)/kT} - 1 \right] \tag{I.15}$$

Cette expression est adaptée au modèle à quatre paramètres (L4P) (Modèle empirique) présenté par le schéma équivalent suivant de la cellule solaire :

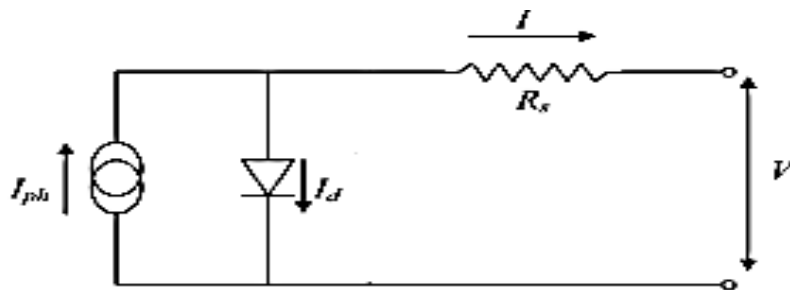


Figure I.8. Schéma équivalent du modèle à quatre paramètres (L4P) [10].

I.7.5 Le rendement de conversion (η) :

Le rendement de la cellule solaire est défini par le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) et la puissance du rayonnement solaire incident (P_{in}) sur la cellule solaire [6] :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \tag{I.16}$$

L'équation (I.16) montre que les performances d'une cellule solaire résultent des valeurs des paramètres ICC, VCO et FF. Ceux-ci sont fonctions d'une part de propriétés spécifiques du matériau telles que le gap (E_g), les coefficients d'absorption (α) et de réflexion (R) , la longueur de diffusion (LD) des porteurs ou la vitesse de recombinaison en surface (v), et d'autre part de paramètres technologiques tels que la profondeur de la jonction, la largeur de ZCE (w) ou la présence de résistances parasites. La nature et la valeur du gap jouent un rôle majeur : par exemple, le GaAs à gap direct a un α bien supérieur à celui du Si à gap indirect. Dans le GaAs, les photo-porteurs sont donc créés sur

une plus faible profondeur (1 à 2 μm) que dans Si (Quelques dizaines de μm). Il en résulte que dans GaAs la vitesse de recombinaison en surface et la profondeur de jonction jouent un rôle plus important que dans Si.

En revanche, les recombinaisons sur le contact arrière jouent un rôle plus important dans le second que dans le premier. Quant à la valeur de E_g elle conditionne la tension de circuit ouvert VCO à travers la hauteur de barrière de la jonction, et le courant de court circuit ICC à travers le taux de recouvrement du spectre solaire et de la réponse spectrale de la diode. VCO est d'autant plus grand et ICC d'autant plus petit que le gap est grand. Enfin le facteur de forme FF est fonction de la tension en circuit ouvert VCO et des résistances série r_s et shunt r_{sh} de la diode. FF est d'autant plus grand que VCO et r_{sh} sont grands et que r_s est petit. Un bon facteur de forme nécessite $r_s < 1 \Omega \text{cm}^2$ et $r_{sh} > 10^4 \Omega$.

L'autre paramètre 'figure de mérite' est la résistance aux rayonnements cosmiques (applications spatiales), qu'on mesure par le rapport des rendements de la cellule en début de vie (Beginning Of Life) et la fin de vie (End Of Life) du satellite. Le rendement de conversion limite η_0 d'une cellule solaire peut être calculé quand tout photon d'énergie supérieure au gap crée une paire électron-trou ($R=0$) si la diode est idéale ($r_s \sim 0$, $r_{sh} \sim \infty$). La tension VCO et le courant ICC sont respectivement donnés par l'expression (I.7) et le photo-courant résultant $J_{ph} \approx e\phi$, tel que $\phi = (1-R) \phi_0 \equiv \phi_0$ (ϕ_0 : flux de photons incidents, ϕ : flux de photons d'énergies supérieures au gap du matériau E_g), le rendement s'écrit alors [5]:

$$\eta_0 = \frac{FF \cdot \phi_0 \cdot kT \cdot \ln(e^{\frac{\phi_0}{J_s}} + 1)}{\int_0^\infty \phi_0(E) dE} \quad (\text{I.16})$$

Où $\phi_0(E)$ est le flux de photons d'énergie E et l'intégrale de ce flux $\phi_0 = \int_0^\infty \phi_0(E) dE$ sur tous les photons d'énergie supérieure à E_g . Si on suppose que tout autre paramètre est indépendant du gap, la variation de η_0 avec E_g peut ainsi se représenter en Figure(I.9).

Avec une résistivité de Si d'environ $1 \Omega \text{cm}$, le maximum de η_0 se situe près de 1,5 eV avec une valeur de l'ordre de 22%. Lorsque E_g s'éloigne de part et d'autre de la valeur optimale et idéale de 1,5 eV, η diminue. Du côté des hautes énergies, cette diminution résulte du fait que le matériau devient transparent à une fraction croissante du spectre solaire ainsi le flux ϕ_0 diminue. Du côté des basses énergies, certes ϕ_0 augmente, mais η diminue car de plus en plus de photons absorbés ont des énergies bien supérieures à E_g .

Or la transformation directe d'énergie optique en énergie électrique est un phénomène quantique, un photon crée une paire électron-trou. Ainsi, même si le rendement quantique est égal à 1, le rendement énergétique n'est pas pour autant égal à 1.

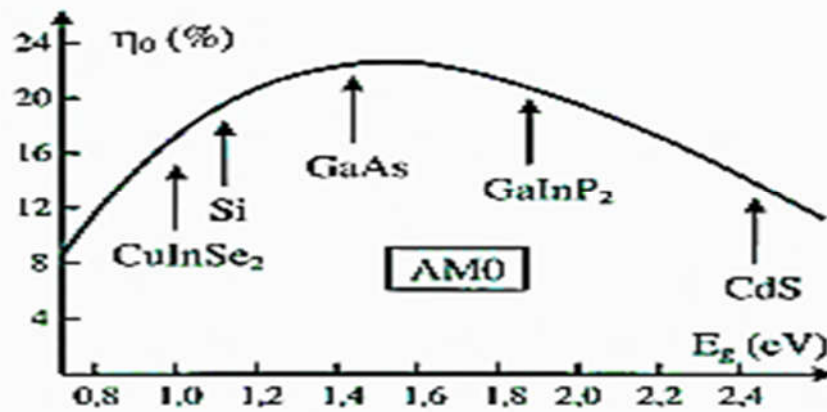


Figure. I.9. Rendement d'une cellule solaire (pour différents matériaux) [5].

Les photons de haute énergie $h\nu \gg E_g$, transportent plus d'énergie optique que les photons de basse énergie $h\nu \sim E_g$ mais ne créent pas davantage de paires électron-trou que ces derniers.

Ils créent des porteurs chauds, qui participent aux phénomènes de conduction électrique après thermalisation aux extrêmes de bande. Cette thermalisation correspond à une perte de l'excès d'énergie optique du photon qui se retrouve dans le cristal sous forme thermique. On réduit cet effet en empilant des cellules de gaps différents, qui échantillonnent le spectre solaire (cellules multicolores). Soit n l'indice de réfraction du matériau ; pratiquement, l'effet du coefficient de réflexion $R = (n-1)^2 / (n+1)^2 \sim 30\%$ est minimisé par le dépôt sur la face frontale, d'une couche Anti-réfléchissante [5-11].

I.8. Générations de la cellule solaire :

L'objectif de la recherche dans le domaine du photovoltaïque est bien sûr d'améliorer le rendement des cellules tout en maintenant voire en diminuant le coût de fabrication de ces cellules. Différentes technologies existent et sont généralement classées en trois générations dont les caractéristiques sont résumées dans le schéma suivant [12].

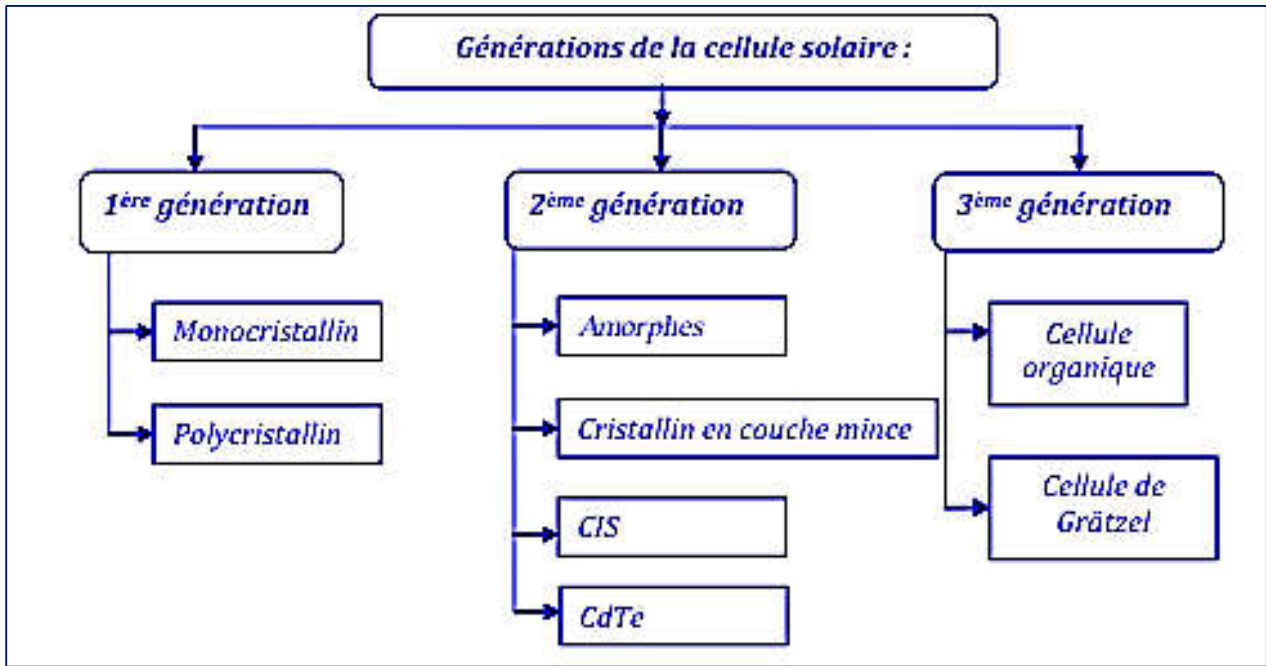


Figure I.10. Différentes générations de la cellule solaire.

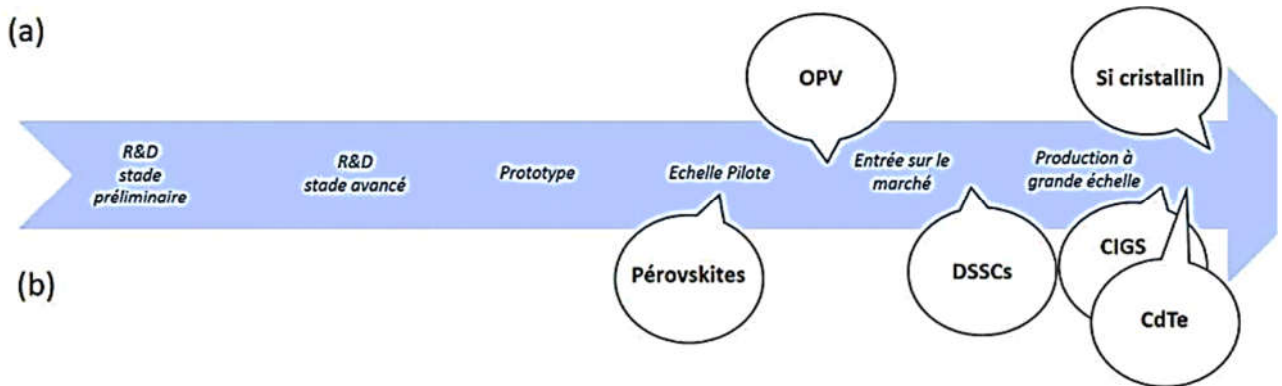
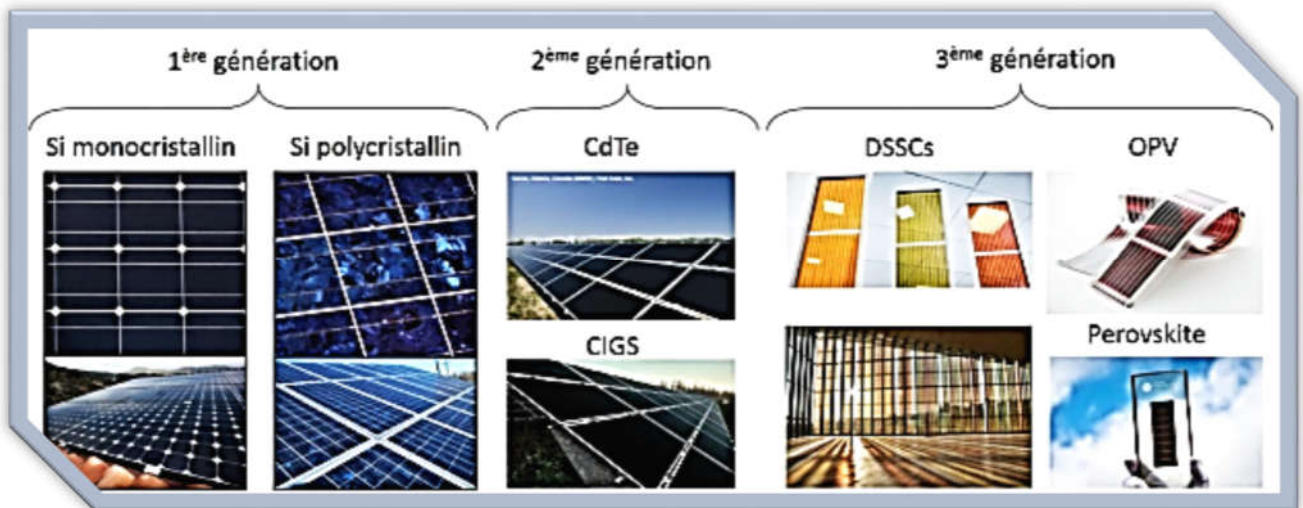


Figure I.11 (a) Exemples de technologies photovoltaïques

(b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques [13]

I.8.1. Première génération :

Elle concerne les cellules solaires classiques du silicium massif (c-Si) de substrat à épaisseur supérieure à 100 μm . Pour ses deux types monocristallin et multi-cristallin, la technologie de cette génération est mature et bien maîtrisée. Elle présente une production mondiale d'environ 84 % du marché PV (37% monocristallin, 2% ruban et 45% multi-cristallin) [14-15]. Son rendement se situe dans la fourchette 15-26 % (Tableau I-1).

Cellule solaire (date)	Surface (cm^2)	Rendement (%)	Centre de test
Silicium monocristallin (07/2016)	180,43	26,3 \pm 0,5	FhG-ISE ^a
Silicium multicristallin (11/2015)	242,74	21,3 \pm 0,4	FhG-ISE

Tableau I-1 : Cellules solaires de la 1ère génération [14-16] a FhG-ISE: Fraunhofer-Institut Solare Energie système.

➤ Si monocristallin : qu'on prépare par dépôt de couches «atome par atome», par épitaxie. Il a l'avantage d'avoir un très bon rendement (150W/cm² en plein soleil), et une très longue durée de vie, mais de coût élevé, et de rendement faible sous faible éclaircissement. Il trouve ses applications dans les panneaux solaires utilisés dans les domaines d'aérospatiale en militaire.

➤ Si poly-cristallin: de rendement $\eta \sim 14$ à 18% (en 2015). Il est préparé par chauffage du Si amorphe suivi d'un refroidissement (cristallin par domaine). Son avantage est le bon rendement (à 100W/cm² en plein soleil), moins cher que le monocristallin, mais de rendement limité sous faible éclaircissement. Il se trouve dans les panneaux solaires utilisés maintenant quasiment par tout les particuliers où $\eta \sim 16$ à 24% (2015) [11].

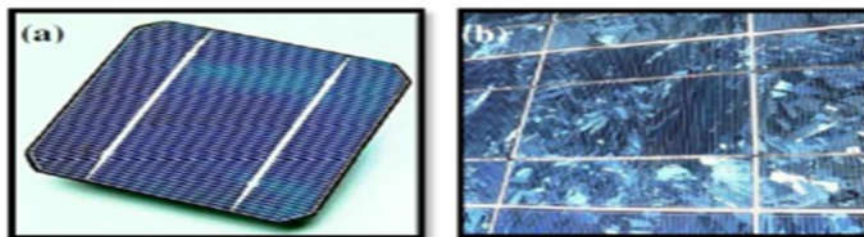


Figure I.12 : Cellules (a) monocristallines et (b) poly-cristallines [12-17].

I.8.2. Deuxième génération :

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50 μm utilisant le silicium amorphe ou des matériaux de composés III-V comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), le di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) et le dioxyde de titane (TiO_2). Il est possible de réduire les coûts de production de ces types de cellules solaires par rapport à la première génération. De plus, elles sont flexibles et leur utilisation est plus variée. Cependant, les étapes de production exigent plus d'énergie car on utilise des procédés sous vide et des traitements à haute température (Tableau I-2).

Cellule solaire (date)	Surface (cm^2)	Rendement (%)	Centre de test
GaAs (05/2012) ^b	0,9927	28,8 \pm 0,9	NREL
CIGS (04/2014) ^a	0,9927	21,0 \pm 0,6	FhG-ISE
CdTe (08/2014)	1,0623	21,0 \pm 0,4	Newport
Silicium amorphe (07/2014) ^c	1,001	10,2 \pm 0,3	AIST

Tableau I-2. Exemples de cellules solaires de la 2^{ème} generation

[14-16]; aFhG ISE:NREL: National Renewable Energy Laboratory; cAIST:Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

➤ Cellule à Si amorphe : projection du Silicium sur du verre. C'est ce qui est utilisé pour les montres ou les calculatrices. Il a l'avantage de fonctionner sous faible éclaircissement, mais cher et sensible à la température, de faible rendement et se détériore rapidement. On l'applique aux panneaux solaires déroulables.

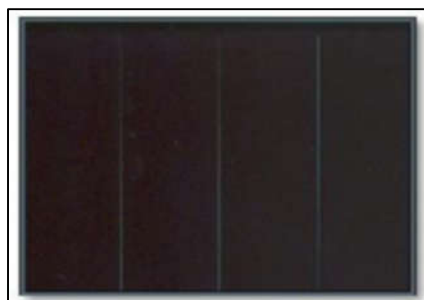


Figure I.13 : Cellule en silicium amorphe [12-17].

➤ Cellule Tandem: préparée d'un mélange de Si cristallin et de Si amorphe absorbant dans des domaines spectraux différents. Elle est dotée de l'avantage du bon rendement (29%) et la haute sensibilité sur une large plage de longueurs d'onde, mais présente l'inconvénient du coût très élevé. Elle est appliquée aux panneaux solaires de spectre étendu, et de haute efficacité, en aérospatial surtout [8].

➤ Cellule CIS : Les cellules de CIS sont des matériaux très prometteurs pour la conversion PV avec une bande interdite de 1 eV (Figure I.14). Cependant, la substitution partielle d'atomes d'indium par des atomes de gallium permet d'augmenter la valeur de bande interdite jusqu'à 1,7 eV. Le rendement record obtenu avec le matériau CIGS est de 20,4 % [18].

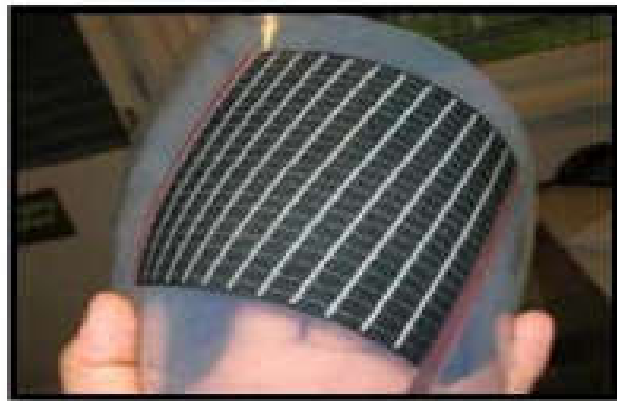


Figure I.14: Cellules de CIGS [19]

➤ Cellule CdTe : la première cellule solaire à base de CdTe a été fabriquée principalement par la société " First Solar " (Figure I.15). Un rendement record d'environ 21,5 % a été obtenu en février 2015. Cependant, la présence de cadmium, qui est un matériau toxique, et la rareté du tellure risquent de limiter fortement leur développement malgré un rendement très intéressant [18].

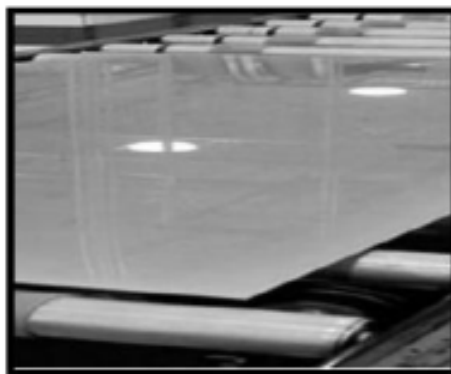


Figure I.15: Cellules de CdTe [12-20].

I.8.3. Troisième génération :

Il y a beaucoup de recherche en cours dans le photovoltaïque pour des types de cellules qui peuvent dépasser le rendement de 20%, ce qu'on appelle les cellules solaires de la 3ème génération. Cette génération est basée sur la variété de nouveaux matériaux en dehors du silicium, y compris des nanotubes, les cellules à concentration, des fils de silicium, des encres solaires en utilisant des technologies de presse d'impression classiques, des colorants organiques et des polymères. À l'heure actuelle, la plupart des travaux sur les cellules solaires de la 3ème génération est réalisée en laboratoire, et en cours d'élaboration par les nouvelles entreprises car le coût de production reste élevé. Ces cellules ne sont pour la majorité qu'à l'état d'expérimentation (Tableau I-2).

Cellule solaire (date)	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test
Colorante (Dye-sensitised) (09/2012)	1,005	11,9 ± 0,4	AIST
Organique (10/2015)	0,992	11,2 ± 0,3	AIST
InGaP/GaAs/InGaAs (multijonction) (02/2013)	1,047	37,9 ± 1,2	AIST
Perovskite/Si (monolitique) (08/2016)	0,990	23,6 ± 0,6	NREL
GaInP/GaAs;GaInAsP (à concentration) (10/2014)	0,0520	46,0 ± 2,2	AIST

Tableau I-3 : Exemples de cellules solaires de la 3ème génération [14-16].

➤ Cellules organiques : Ce genre de cellules se compose d'une couche active, constituée à son tour de plusieurs couches de polymère (Figure I.16). Cette couche active est prise en sandwich entre deux couches conductrices. Généralement, une de ces couches est transparente d'une épaisseur ne dépassant pas les 10 nm. Elles sont encore à l'état de recherche avec des rendements ne dépassant pas 5 % [21].



Figure I.16: Cellules solaires organiques [22].

➤ Cellules multi-jonction (telles que les cellules multi colores, Figure I.17), qu'on prépare d'un mélange de Si cristallin et d'autres semi-conducteurs absorbant dans des domaines spectraux différents. Elles ont l'avantage d'avoir un excellent rendement (42%, 2015) et une sensibilité très élevée sur une large plage de longueurs d'onde, mais présentent l'inconvénient du coût extrêmement élevé, bien qu'elles se trouvent appliquées aux panneaux solaires de spectres étendus, de haute P

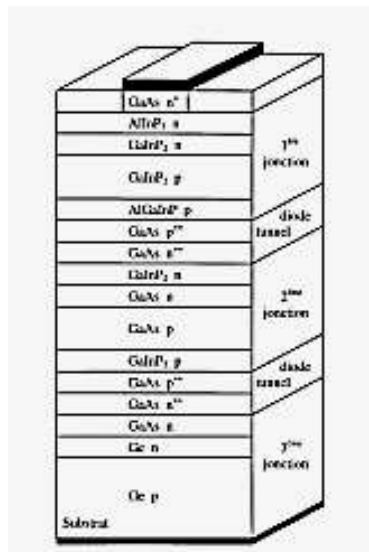


Figure. I.17. Structure des cellules multicolores [5].

➤ Cellules solaires à colorant (de Grätzel): Elles sont développées dans le début des années 90 par le Pr Grätzel et son équipe de recherche, s'inspirant du phénomène de la photo-synthèse. Elles se caractérisent par leur simple fabrication, leur longue durée de vie et leur stabilité au fil des années (Figure I.18). Actuellement, ce genre de cellules représente un rendement de 10,4 % en laboratoire obtenu par la société Sharp [21, 23-24].



Figure I.18: Cellules solaires à colorant [25]

I.9. Panneaux solaires (Générateur Photovoltaïque GPV) :

On ne peut pas considérer les cellules photovoltaïques comme simples générateurs d'énergie électrique en remplacement d'un réseau. Par l'association des cellules solaires PV en série (ce mode permet l'augmentation de la tension de l'ensemble et donc d'accroître la puissance de l'ensemble) ou en parallèle (ce mode permet l'augmentation du courant de l'ensemble et la même chose d'accroître la puissance de l'ensemble), on peut former un module photovoltaïque (Panneau photovoltaïque) considéré comme un générateur photovoltaïque GPV selon les besoins des applications visées [26].

L'association étroite de ces modules à plusieurs composants a pour but de former un système (champ) photovoltaïque complet pour une application bien spécifique correspondante à un besoin défini comme le montre la figure I-19 [27]:

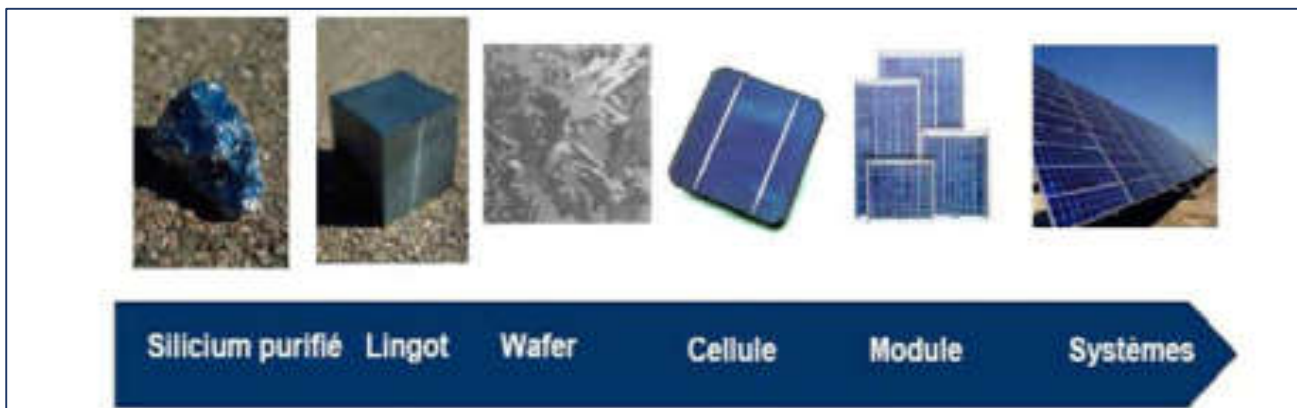


Figure I.19 : Le passage d'une cellule à un champ photovoltaïque.

I.10 Avantages et inconvénients d'un système photovoltaïque :

Le système photovoltaïque a beaucoup d'avantages [30] :

- Energie solaire inépuisable.
- Carburant gratuit.
- Energie solaire fournissant de l'électricité aux zones rurales les plus isolées.
- Panneaux solaires demandant très peu d'entretien.
- Panneaux solaires silencieux et non dérangeants.
- Panneaux solaires recyclables.

Malgré cela, les sources photovoltaïques présentent aussi quelques inconvénients:

- Tributaires aux conditions météorologiques : les sources photovoltaïques ne fonctionnent pas quand l'énergie solaire n'est pas disponible.

- Fabrication du module PV qui relève de la haute technologie.
- Coût : l'installation PV nécessite des investissements d'un coût élevé.
- Rendement : le rendement de conversion d'un module PV est faible.
- Taille des installations : L'énergie solaire n'est pas compétitive lorsqu'il s'agit d'une production importante d'énergie, parce qu'elle nécessite une grande surface.

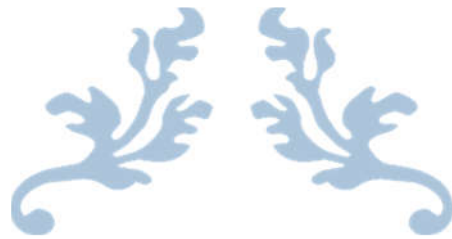
Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons évoqué une étude sur la cellule solaire puisqu'elle est l'élément de conversion de l'éclairement solaire en énergie électrique. Cette étude montre que les performances de la cellule solaire dépendent essentiellement des matériaux par lesquelles cette cellule est conçue. Parmi les matériaux utilisés pour élaborer les cellules solaires, les matériaux pérovskites. Ces derniers seront étudiés dans le chapitre suivant en détaillant leurs applications dans le domaine photovoltaïque.

Référence :

- [1]. BRAHAMI IMEN SOUHILA. " Optimisation du fonctionnement d'un générateur photovoltaïque par guidage automatique des panneaux solaires" Thèse Doctorat, Université DjillaliLiabes de Sidi-Bel-Abbes2018.
- [2]. Borni, Abdelhalim. "Etude et régulation d'un circuit d'extraction de la puissance maximale d'un panneau solaire" Mémoire de magister, Université de Constantine 2009.
- [3]. Benchikh Elhoucine Hanane. "Simulation numérique de modèle de collecteur Hybride Photovoltaïque/Photo-thermique", Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, 2009.
- [4]. Samia Harrouni, " Énergie Solaire Photovoltaïque ", Cours SONELGAZ, Ecole technique de Blida, 2011.
- [5] H. Mathieu et H. Fanet, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, 6^{ie} édition, Dunod, 2009.
- [6] S. Sze, Physics of semiconductor devices, John Willey & Sons, 2nd Edition, 1981.
- [7] Stefan C.W. Krauter, Solar electric power Generation - Photovoltaic Energy Systems, Edition Springer, 2006.
- [8] Emmanuel Rosencher et Borge Vinter, Optoélectroniques, Edition Cambridge University Press, 2004.
- [9]. Nichiporuk Oleksiy " Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités" Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005
- [10] Christian VAUGE et Marc BELLANGER – L'Aube des énergies solaires. Hachette, 1984 (de la pédagogie du soleil et des premières photopiles : un retour aux sources de l'énergie solaire).
- [11] A. Krier (Ed.), Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics, (Springer series in optical sciences), Springer-Verlag, 2006.
- [12]. Rafiaa KIHAL " Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques" Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [13]. Raphaëlle Belchi " Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO₂ pour le photovoltaïque" Thèse de doctorat, l'Université Paris-Saclay, 2019.
- [14].Mekemeche Abdelkader "Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de

- cellules innovantes'' Thèse de doctorat, L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [15]. http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE034C457B8B2B39AFCFED04E6/ForContractor_721_Solar_Photovoltaiic_Technology_e_09FINAL-update2-s.pdf.
- [16]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/imgmod/bbrc1b.gif>
- [17]. http://www.sunflower-solar.com/index_fr.php?act=content&scheduler_id=3629
- [18]. V. Foncrose, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encre, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, (2015).
- [19]. P. Pière, Optimisation du transfert d'énergie dans les systèmes photovoltaïques, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (2011).
- [20]. <http://clusters.wallonie.be/tweed-fr/nouveau-record-d-efficacite-pour-une-cellule-solaireen-cdte.html?IDC=3441&IDD=37729>
- [21]. M. Mimoune, Etude des capteurs photovoltaïques basés sur les nanotechnologies, Thèse de Doctorat de l'Université de Québec, (2016).
- [22]. <https://lenergeek.com/2016/02/17/cellules-solaires-organiques-heliatek-atteint-unrendement-record/>.
- [23] B. Polteau, Etude de semiconducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2016).
- [24] <https://lenergeek.com/2016/02/17/cellules-solaires-organiques-heliatek-atteint-unrendement-record/>
- [25] M. Grau, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres, Thèse de Doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2012).
- [26]. MEZIANI Zahra. " Modélisation de modules photovoltaïques " Mémoire de Magister ; Université de Batna Année Universitaire 2012.
- [27]. BELKHIER Youcef et AIT MAHDI M. Amine. " Modélisation et Simulation D'un Système Photovoltaïque ", Université A. MIRA-BEJAIA, 2017.
- [28]. HELALI KAMELIA ' ' Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative'' Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU, 2012.
- [29] Anne LABOURET et Michel VILLOZ – Énergie solaire photovoltaïque. Dunod, 4^e édition, 2009.
- [30]. M. Zandi, " Contribution au pilotage des sources hybrides d'énergie électrique ", Thèse Doctorat ; NANCY Université - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.



Partie II

Matériaux Pérovskites



II.1. Introduction :

Le mot pérovskite correspond à une structure de matériau du type ABO_3 et a été pour la première fois employé pour le minéral $CaTiO_3$. Cette structure découverte par le minéralogiste allemand Gustav Rose en 1839 est décrite par le minéralogiste russe Lev A Pérovski, qui lui a donné son nom (nommée en son hommage).

Dans ce chapitre, nous étudierons les deux matériaux pérovskites simple et double les plus utilisées dans le domaine de l'optoélectronique, leurs différentes structures cristallines ainsi que leurs applications notamment en cellules solaires.

II.2. Présentation des pérovskites :

La famille des pérovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. Les pérovskites tirent leur nom du minéral naturel $CaTiO_3$ (titanate de calcium), décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, ce minéral est nommé pérovskite en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe " **Lev Aleksevich Von Pervski** "[1-2].

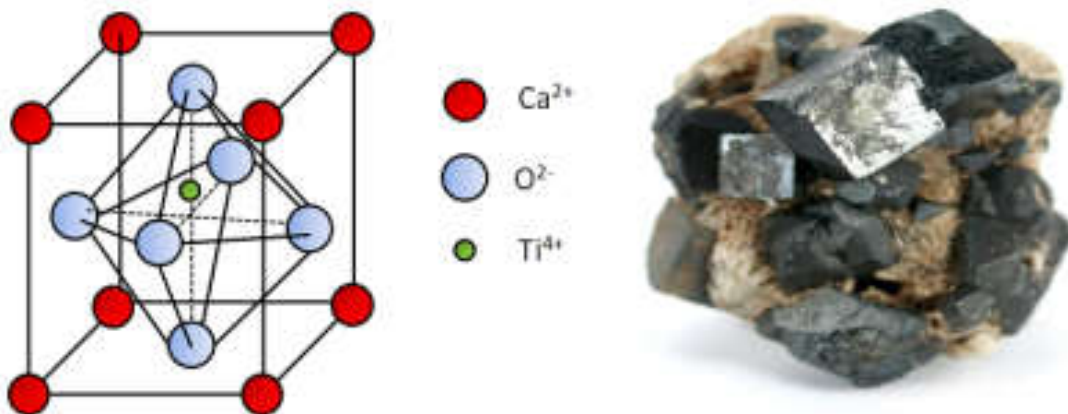


Figure II.1 a) Structure cristalline de la pérovskite $CaTiO_3$, b) Matériau pérovskite $CaTiO_3$.

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 [3]. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des

propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, métalliques et Supra-conducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [4].

II.3. Les type des matériaux pérovskites :

Selon les différents atomes du matériau pérovskite on peut distinguer deux type des celui-ci :

- Pérovskites simples(ABX_3).
- Doubles pérovskites ($AA'BB'X_6$ et $AA'BB'X_2$).

II.3.1. Pérovskites simples :

Chimiquement, les pérovskites (de prototype $CaTiO_3$) de formule générale ABX_3 , sont constituées de trois sites (deux cationiques A et B, et un site anionique X). Le site (cation A) est occupé par un/des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+}). Le site B (cation A) comparativement à celui site A est occupé par les ions (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+}). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^{-} [5].

La figure II.2.(a) représente la structure de la maille élémentaire d'une pérovskite simple ABX_3 , les positions des atomes A, B et X sont : A (0.0.0), B (1/2,1/2, 1/2) et $X_1(1/2, 1/2, 0)$, $X_2(1/2, 0, 1/2)$ et $X_3(0, 1/2, 1/2)$. De plus, la maille élémentaire des pérovskites dans cette structure contient 5 atomes (un atome du cation A, un atome du cation B et trois atomes d'oxygène), il s'agit donc d'un assemblage compact où la compacité, qui est la proportion d'espace occupée par les atomes de la maille de cette structure (cubique à faces centrées) est de 74 %.

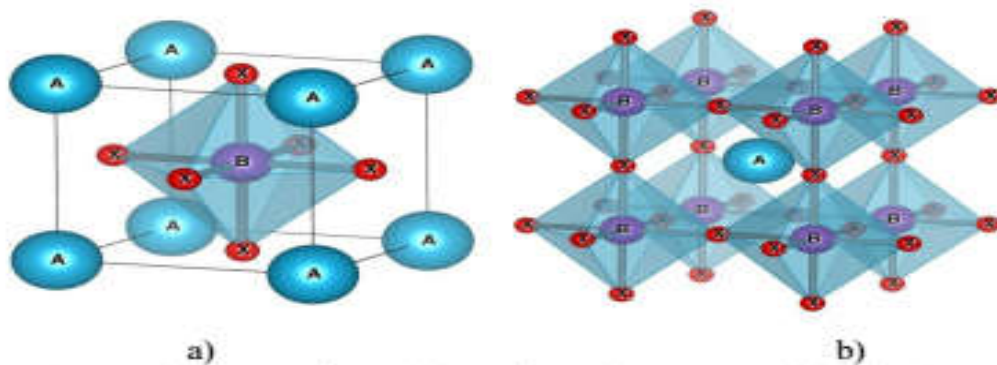


Figure. II.2 : Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique.

a) atome B à l'origine (octaèdre BX_6 représenté), b) atome A à l'origine de la maille.

Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types de pérovskites :

✓. **Les Pérovskites simples** : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés : CaTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ...

✓. **Les Pérovskites complexes** : où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, cas des compositions $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$, par exemple.

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes), où il peut exister, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure [6].

II.3.2..Doubles.pérovskites :

Les doubles pérovskites ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples, mais possédant une composition chimique selon les formules $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$ ou $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$. Par conséquent, la cellule unitaire est le double de celle du Pérovskite simple. Cette structure se constitue par la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites de type (Pour $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$: ABX_3 et $\text{AB}'\text{X}_3$), (Pour $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$: ABX_3 et $\text{A}'\text{BX}_3$) et (Pour $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$: ABX_3 et $\text{A}'\text{B}'\text{X}_3$).

La figure.II.3 représente la structure double pérovskite ordonnée $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'atome X (généralement d'oxygène), alors que chaque atome B est entouré de six atomes B' et inversement.

En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, de sorte que les octaèdres BX_6 et $\text{B}'\text{X}_6$ sont disposés en deux sous-réseaux entrelacés.

D'autres arrangements pour les double pérovskites sont possibles, par exemple :

$\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$ ou $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$.

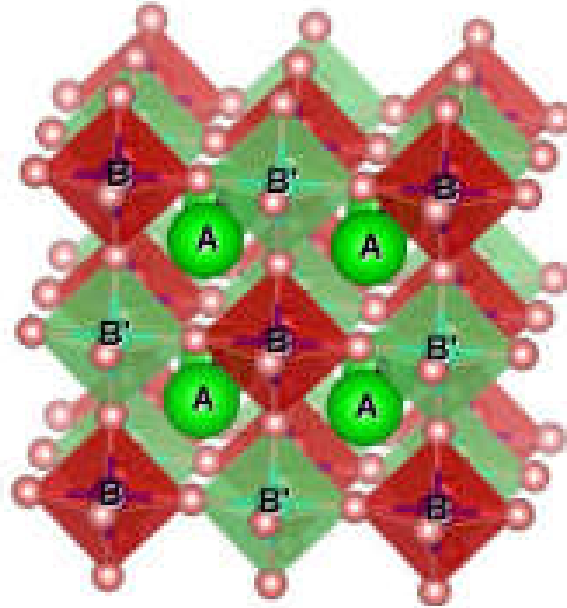


Figure. II.3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'X_6$). Les cations sont situés au centre de chaque cellule.

II.4. Critères de stabilité d'une structure pérovskite :

II.4.1. Le facteur de tolérance Goldschmidt :

II.4.1.a. Pérovsckites simples :

Le facteur de tolérance Goldschmidt pour ABX_3 est largement utilisé pour évaluer la stabilité géométrique et la distorsion des structures cristallines en termes d'emballage ionique constitutif. Le facteur de tolérance de Goldschmidt est défini comme suit :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (\text{II.1})$$

Où : r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques constitutifs.

La structure de pérovskite idéale où la longueur de la liaison B—X est égale à $a/2$

("a" désigne le paramètre de maille), ainsi que la distance de la liaison A—X est $a/\sqrt{2}$

(Figure II.4) adopte une symétrie cubique uniquement pour (t) proche de l'unité ($t = 1$) avec un groupe d'espace ($Fm-3m$) [7]. Lorsque le facteur (t) s'écarte de la valeur idéale ($t \neq 1$), une déformation géométrique et des distorsions de cristaux apparaissent et le cristal adopte des structures de symétrie inférieure.

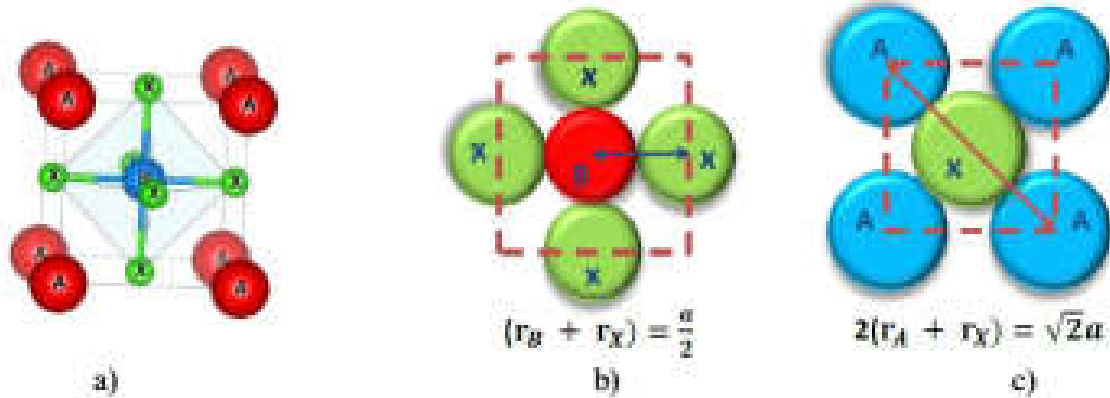


Figure. II.4 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskitesimple : **a)** Maille d'une pérovskite simple. **b)** Milieu de la maille cubique. **c)** Face de lamaille cubique.

II.4.1.b. Doubles pérovskites:

Pour les matériaux doubles pérovskites, le facteur de tolérance est défini comme suit [8]:

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2} (r_{(B,B')} + r_x)} \tag{II.2}$$

Où $\bar{r}_{(B,B')}$ le rayon ionique moyen des cations B et B'.

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique pour ($t \approx 1$) avec un groupe d'espace (Fm3m), le paramètre du réseau est le double de celui du l'aristo-type cubique simple ABX₃, qui est étudié par Lavat et Baran [9-10].

II.4.2. Ionicité des liaisons :

II.4.2.a. Pérovskites simples :

On peut tester la stabilité thermique de la structure pérovskite ABX₃ à l'aide de l'ionicité de la liaison anion-cation ou du caractère ionique moyen de la structure et qui est décrit par l'équation II.3.

En se basant sur la différence d'électronégativités $\bar{\chi}$ sur l'échelle de Pauling [1-11], plus la valeur de (1.1) est grande, plus le composé est stable thermiquement:

$$\bar{X} = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \tag{II.3}$$

II.4.2.b Doubles pérovskites :

Selon l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure [1-11]:

$$E = X = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \quad (\text{II.4})$$

Pour les doubles pérovskites, cette relation s'écrit :

$$E = X = \frac{X_{A-X} + X_{B-X} + X_{B'-X}}{2} \quad (\text{II.5})$$

Avec x_{A-x} , x_{B-x} et $x_{B'-x}$ sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B, B' et l'halogène X associés

Les structures pérovskites seront d'autant plus stables que le caractère ionique des liaisons cation anion sera plus grand. Il est important de noter que les pérovskites ne sont pas parfaitement ioniques, du fait que leurs liaisons ont un certain caractère covalent non négligeable qui peut entrer en compétition avec le caractère ionique. Vu que ces liaisons ioniques sont reliées directement au matériau composé, le facteur de tolérance calculé à l'aide des valeurs des rayons ioniques tabulées, peut ne pas toujours être très précis. L'utilisation de valeurs tabulées ne permet que de prédire la stabilité et les éventuelles distorsions structurelles d'un composé.

II.5. Applications des matériaux pérovskites :

II.5.1. Diode électroluminescente (LED) :

Les premières LEDs à base de pérovskites halogénées ont été présentées dans les années 90, les matériaux actifs étaient des structures lamellaires [24-25]. Plus récemment, les matériaux à base de pérovskites halogénées en structures colloïdales (nanocristaux, quantum dots, etc.) ont montré un plus fort potentiel. Le gap de ces matériaux est accordable. Ce qui a rendu possible la réalisation des LEDs multicolores [26-27-28]. Parmi ces matériaux, le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et les composés bromés en général qui présentent des propriétés optiques particulièrement avantageuses. Grâce à des architectures et des procédés de fabrications simples, les composants basés sur des technologies proches des OLEDs (diodes organiques) sont prometteurs[29-30].

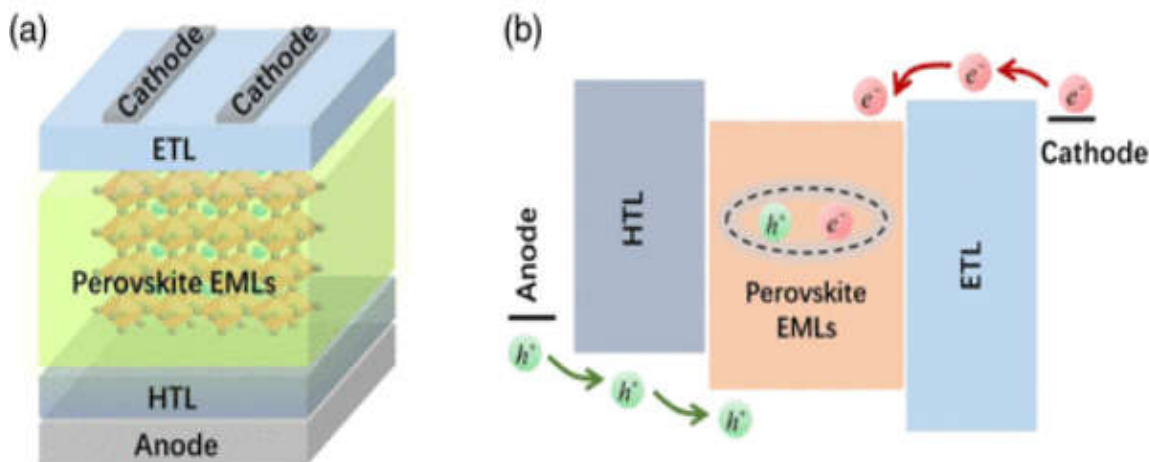


Figure II.5. (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p-i-n.

(b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p-i-n. HTL, couche de transport de trous; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons.

II.5.2. Laser :

Kondo et ses collaborateurs ont observé en 1998, pour la première fois, un effet laser dans des matériaux pérovskites. Ils ont observé une émission laser bi-excitonique sur le composé lamellaire de pérovskite $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ à une température de 16°K et sous pompage optique [31]. Vingt ans après, Zhu ses collaborateurs ont réalisé des nanotubes à base de pérovskites tridimensionnelles [32]. Ces nanotubes possèdent une longueur d'onde d'émission accordable à température ambiante.

II.5.3. Cellules solaires :**II.5.3.a Pérovskites en cellules solaires :**

L'énergie solaire, ainsi que l'énergie éolienne, la biomasse, les marées et la géothermie sont en train de devenir des sources d'énergie alternatives pour notre planète dépourvue d'énergie. Parmi ces sources, l'énergie solaire est une énergie renouvelable et propre qui apporte une réponse aux préoccupations croissantes suscitées par le réchauffement de la planète et les gaz à effet de serre provenant des combustibles fossiles. Au cours des dernières décennies, les cellules solaires en Si ont considérablement progressé, tant en termes de coût de production que d'efficacité [33]. Dans certaines régions du monde, cette énergie est fournie au réseau à des coûts compétitifs par rapport aux combustibles fossiles [34]. Les mélanges les plus récents sont les vapeurs déposées à partir de technologies à base de semi-conducteurs et de couches minces telles que le cuivre-indium-gallium-séléniure (CIGS), le CdTe [35], les cellules solaires organiques/inorganiques, les semi-conducteurs inorganiques ou les composites hybrides [36]. Par ce biais, ils impliquent les cellules solaires des deuxième et troisième générations et repoussent encore les frontières en ce qui concerne la facilité de traitement, l'efficacité, le coût et la stabilité grâce aux efforts de recherche soutenus réalisés au cours de la dernière décennie. Cela a abouti à la disponibilité des produits commerciaux de cette gamme de cellules solaires pour sélectionner les consommateurs dans l'électronique de puissance et les applications à faible consommation d'énergie dans les bâtiments. Pour les marchés plus vastes, le coût par watt doit être considérablement réduit pour être comparable à celui de l'électricité produite à partir de combustibles fossiles. Une augmentation considérable de l'efficacité et une réduction des coûts pour les technologies énergétiques sont justifiées. Les progrès récents dans l'assemblage de cellules solaires au silicium standard ont garanti l'intégration du photovoltaïque dans le mix énergétique principal, une prévision récente prévoyant qu'un tiers de la demande mondiale en électricité serait satisfaite par le photovoltaïque d'ici 2030 [37]. Les technologies des cellules solaires à base de silicium offrent une combinaison de propriétés telles que la facilité de passivation de surface, le faible coût, la dureté et la stabilité à haute température en ce qui ont fait des options privilégiées dans les applications photovoltaïques. Les

technologies promettant une combinaison de coût réduit et de facilité de fabrication avec une meilleure matrice de récupération d'énergie offrent des opportunités intéressantes pour remplacer le silicium. En tant que nouvel entrant dans ce domaine, les pérovskites aux halogénures organométalliques offrent des perspectives de captivation [38]. La capacité de traitement en solution, l'absorption solaire à large spectre, les faibles pertes de recombinaison non radioactives et le potentiel de capitalisation de la recherche et du développement dans le domaine des cellules solaires organiques et sensibilisées aux colorants fournissent tous les ingrédients nécessaires au développement de cette technologie comme alternative à la domination du silicium. L'avènement de la pérovskite hybride a émerveillé les groupes de recherche du secteur photovoltaïque, car il a démontré une performance élevée et une croissance rapide au cours des 5 dernières années [39]. Ces matériaux ont entraîné une augmentation de l'efficacité de conversion de l'énergie (PCE) pour les appareils photovoltaïques (PV) allant au-delà de 20% [40].

II.5.3.b Architectures des cellules à base des pérovskites :

Il existe quatre architectures principales utilisées dans la conception et la fabrication des cellules solaires à base de pérovskite avec des performances différentes. Ces architectures sont appelées méso-poreux, couche de recouvrement, n-i-p planaire et p-i-n planaire, comme illustrée sur la Figure II.7. Pour la modélisation et la simulation numérique, il sera préférable d'utiliser la configuration d'une cellule solaire à couche mince type p-i-n ou n-i-p planaire à hétérojonction. Ces dernières caractérisent les cellules solaires à base de pérovskite, d'une manière similaire à la structure de cellules solaires à semi-conducteurs composites à couche mince, telles que CIGS [41-42].

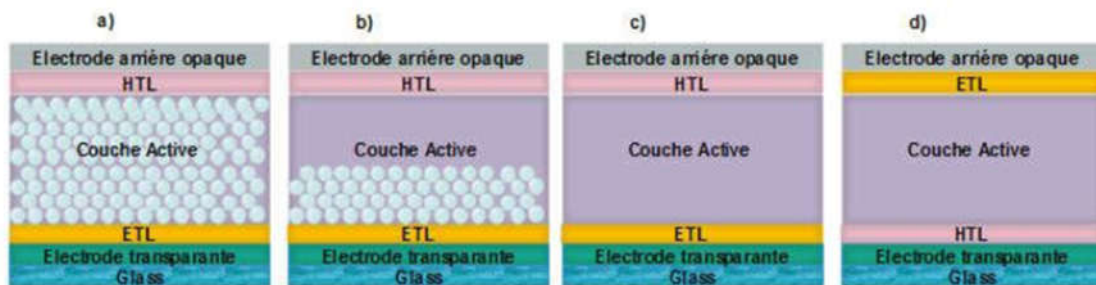


Figure II.6 . Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite :

(a) méso-poreux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire (d) p-i-n planaire

Les configurations ci-dessus sont couramment utilisées dans les dispositifs à cellules solaires en pérovskite. La Figure II.7 (a) présente une structure mésoporeuse : un substrat de verre et une électrode transparente, sur laquelle est déposée une couche compacte de transport d'électrons (ETL), généralement du TiO_2 . Puis, un ETL méso-poreux (TiO_2 ou Al_2O_3) est produit en frittant de petites particules ensemble à haute température ($> 400^\circ \text{C}$). Cette structure méso-scopique poreuse est ensuite remplie de la couche active de pérovskite sur laquelle repose la couche de transport de trous solides (HTL), généralement dopée en 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD), et un contact arrière opaque (généralement de l'or (Au)). A partir de cette configuration mésoscopique, la structure de la couche de recouvrement (Capping-layer) a évolué. Comme il a été constaté que la pérovskite n'a pas besoin de l'interface ETL / pérovskite pour séparer les excitons photo-générés en charges libres et que le matériau à base de pérovskite est capable de transporter efficacement les charges ambipolaires, l'épaisseur de la structure mésoscopique a été réduite de manière significative et une couche épaisse de recouvrement (capping-layer) de pérovskite pure est créé sur le dessus (Figure II.7 (b)) [41-43]. En excluant complètement la structure mésoporeuse, une structure n-i-p planaire se forme sans nécessité d'étape de frittage à haute température (Figure II.7 (c)). L'architecture p-i-n planaire est réalisée en déposant le HTL (généralement du poly (3,4-éthylènedioxythiophène): polystyrène sulfonate (PEDOT: PSS)) sur le substrat en verre transparent recouvert d'électrode. Ensuite, la couche de pérovskite est déposée, suivie du dépôt de l'ETL (généralement l'ester méthylique de l'acide [6,6] - phényl-C61-butyrique (PCBM)) et d'un contact arrière opaque (de l'aluminium (Al) ou de l'argent (Ag)), (Figure II.7 (d)).

II.6.3.c. Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite :

Un principe de fonctionnement simplifié de la cellule solaire à base de pérovskite implique l'absorption de photons par la couche d'absorbeur de pérovskite. L'absorbeur de pérovskite a une faible énergie de liaison à l'exciton qui indique la génération de porteurs de charge libre lors de l'absorption de photons et se produit en quelques picosecondes. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les contacts d'interface.

Pendant le déroulement du transfert (figure II.8), le processus souhaité (flèche rouge) se déroule en trois étapes :

- Photo-excitation dans l'absorbeur de pérovskite (1).
- Transfert d'électrons dans l'ETL (2).
- Transfert de trous en HTL (ou transfert équivalent d'électrons de HTL en pérovskite) (3)

Un grand nombre de processus indésirables (flèche verte) peuvent survenir. Ils consistent en:

- Une recombinaison des espèces photo-générées (4).
- Un transfert de charge arrière aux interfaces de HTL et de TiO₂ avec de la pérovskite (5, 6).
- Un contact direct entre HTL et TiO₂ (7).

Finalement, après avoir surmonté les barrières d'extraction au niveau des interfaces, les porteurs de charge restants peuvent être transférés via des interfaces de contact sélectives et peuvent être extraits par les électrodes respectives [41-44].

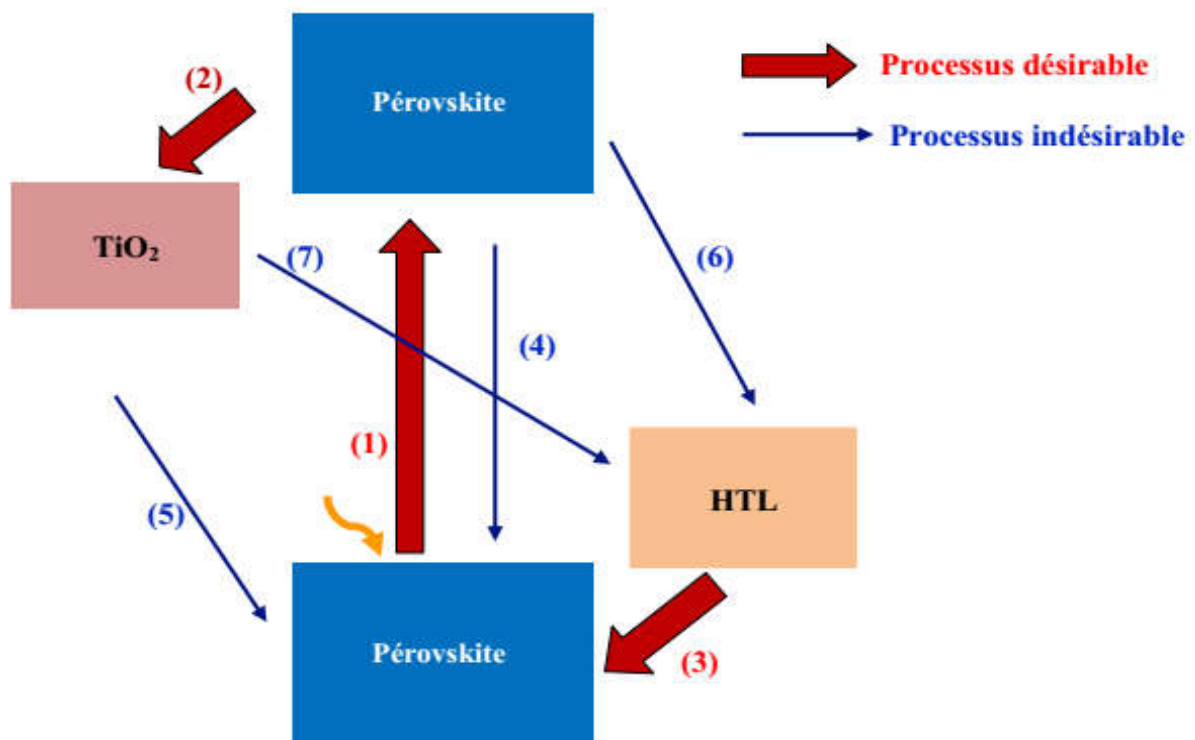


Figure II.7. Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

II.6.4.d Performances des cellules solaires en pérovskites :

Les pérovskites sont bien connues depuis plusieurs années ; cependant, Miyasaka et ses collaborateurs (2009) ont mentionné leur utilisation précoce en cellules solaires [45].

Le point fort des pérovskites c'est le rendement exceptionnellement élevé des premiers prototypes de laboratoire qui atteignent déjà des rendements comparables au c-Si industriels.

Les cellules pérovskites sont toutefois toujours en phase de développement et présentent des défauts empêchant leur passage au stade industriel.

L'inconvénient majeur de ces cellules est leur manque de stabilité dans le temps ainsi que leur très grande sensibilité à l'eau et au dioxygène. Il est aussi important de noter que les matériaux pérovskites les plus en vogue pour le photovoltaïque contiennent des substances nocives pour l'environnement comme le plomb (Pb).

Conclusion :

Pour conclure ce chapitre, nous avons mis en relief les deux types des matériaux pérovskites, leurs structures cristallines et les différents critères de leur stabilité. Les différentes propriétés remarquables de la pérovskite en font un candidat de premier choix pour suppléer à court ou à moyen terme, au silicium et à d'autres semi-conducteurs pour des usages en diverses applications. D'après cette étude, on peut confirmer que les pérovskites possèdent de nombreux atouts pour concurrencer le Si dans la fabrication des cellules solaires en raison de leur structure cristalline régulière et ordonnée. Celle-ci est le principal moteur des performances des matériaux pérovskites dans les cellules photovoltaïques permettant le transport de charge sur des longueurs avoisinant les 100 nm et le recyclage de photons (absorption, diffusion, émission, réabsorption). La double pérovskite est parmi les matériaux les plus utilisées pour élaborer les cellules solaires. Ses différentes propriétés seront étudiées dans le quatrième chapitre de cette thèse en utilisant la méthode FP-LAPW qui sera présentée dans le chap

Références :

- [1]. HOUARI Mohammed _ ‘ Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d’halogènes‘‘ Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM, 2019.
- [2]. E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [3] Bhalla A. S., Guo R. & Roy R. 2000 —The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology| *Material Research Innovations* **4** 3-26.
- [4] Gupta K. M., Gupta Nishu & Tiwari Ashutosh 2015 — *Advanced Electrical and Electronics Materials: Processes and Applications*| Scrivener Publishing MA USA.
- [5] Kholmirzo T. Kholmurodov et al. 2015 —Molecular Dynamics Simulations of Perovskites: The Effect of Potential Function Representation on Equilibrium Structural Properties| *Open Journal of Physical Chemistry* **5** (4) 110-121.
- [6] Dogan Fatih et al. 2015 —Focus on properties and applications of perovskites| *Science and Technology of Advanced Materials* **16** 020301.
- [7]. Khoudmi Abdelkader _ ‘ Etude ab-initio des propriétés physiques des doubles pérovskites Ba₂BNbO₆ (B : Lanthanide) _ ‘ Thèse de doctorat, UNIVERSITE DJILLALI LIABES, 2018.
- [8]. V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 1926, 14, 477.
- [9]. V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [10]. Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vibrat.* **32**(2).167-174. (2003). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00059-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00059-6).
- [11]. L. Pauling, "The nature of the electrostatic bond," ed: Cornell University Press: Ithaca, NY, 1967.
- [12]. Emmanuelle DELEPORTE _ ‘ LES PÉROVSKITES HYBRIDES : des excitons sur mesure pour l’optoélectronique‘‘ Laboratoire Aimé Cotton, ENS Paris-Saclay. <https://doi.org/10.1051/photon/20178740>
- [13]. J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, *Phys. Rev. B* **86**, 205301 (2012).
- [14]. H. Diab, G. Trippé-Allard, F. Lédée, K. Jemli, C. Vilar, G. Bouchez, V.L.R. Jacques, A. Tejada, J. Even, J.S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 5093-5100 (2016).
- [15] Xiangye Liu et al. 2015 —Organic–inorganic halide perovskite based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics| *Inorganic Chemistry Frontiers* **2** 315-335.
- [16] Nam-Gyu Park 2015 —Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology| *Materials Today* **18** (2) 65-75.

- [17] Research Cell efficiency Records 2015 NREL.
- [18] Pena M. A. & Fierro J. L. 2001 —Chemical structures and performance of perovskite oxides| *Chemical Reviews* **101** (7) 1981-2017.
- [19] Moller C. K. 1958 —Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides| *Nature* **182** 1436.
- [20] Filip Marina R. & Giustino Feliciano 2018 —The geometric blueprint of perovskites| *PNAS* **15** (21) 5397-5402.
- [21] Frost J. M. et al. 2014 —Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells| *Nano Letters* **14** 2584-2560.
- [22] Grinberg I. et al. 2013 —Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials| *Nature* **503** 509-512.
- [23]. Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Organic-Inorganic Heterostructure Electroluminescent Device Using a Layered Perovskite Semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65* (6), 676–678.
- [24]. Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic – Inorganic Electronics. *IBM J. RES. DEV.* **2001**, *45* (1), 29–45.
- [25]. Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; et al. Bright Light Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692.
- [26]. Kumawat, N. K.; Dey, A.; Narasimhan, K. L.; Kabra, D. Near Infrared to Visible Electroluminescent Diodes Based on Organometallic Halide Perovskites: Structural and Optical Investigation. *ACS Photonics* **2015**, *2* (3), 349–354.
- [27]. Li, G.; Tan, Z. K.; Di, D.; Lai, M. L.; Jiang, L.; Lim, J. H. W.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix. *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2640–2644.
- [28]. Gao, J. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells—Recent Advances and Future Trends. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *7* (d), 87–94.
- [29]. Meier, S. B.; Tordera, D.; Pertegás, A.; Roldán-Carmona, C.; Ortí, E.; Bolink, H. J. Light-Emitting Electrochemical Cells: Recent Progress and Future Prospects. *Mater. Today* **2014**, *17* (5), 217–223.
- [30]. Kondo, T.; Azuma, T.; Yuasa, T.; Ito, R. Biexciton Lasing in the Layered Perovskite Type Material (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄. *Solid State Commun.* **1998**, *105* (4), 253-255.
- [31]. Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (6), 636–642.

- [32] Yang S. Y. et al. 2010 —Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices| Nature 5 143-147.
- [33] Cunningham Nick —Energy costs: Renewables close in on fossil fuels, challenging on price| OIL PRICE.COM <https://eu.usatoday.com/story/money/energy/2018/04/04/energy-costs-renewables-close-fossil-fuels-challenging-price/485210002/>.
- [34] Song Xiangbo et al. 2014 —A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells| International Journal of Photoenergy **2014** 613173.
- [35] Xu W. et al. 2017 — Efficient Organic/Inorganic Hybrid Solar Cell Integrating Polymer Nanowires and Inorganic Nanotetrapods | Nanoscale Resarch Letters **12** 11.
- [36] Wehrmann Benjamin 2020 —Solar power in Germany – output, business & perspectives| Journalism for the energy transition <https://www.cleanenergywire.org/factsheets/solar-power-germany-output-business-perspectives>
- [37] Ahmed M. I., Habib A.& Javaid S. S. 2015 —Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities| International Journal of Photoenergy **2015** 592308.
- [38] Boschloo Gerrit 2017 —Simple additive in cobalt electrolyte improves the efficiency of dye-sensitized solar cells by 2% units| Dyenamo blog https://dyenamo.se/dyenamo_blog.php.
- [39] Rocks C. et al. 2017 —Understanding surface chemistry during MAPbI₃ spray deposition and its effect on photovoltaic performance| Journal of Materials Chemistry C **5** 902-916.
- [40]. KANOUN Ahmed-Ali“ Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques _ ‘ Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM, 2019.
- [41] T. Minemoto and M. Murata, —Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells,| Journal of applied physics, vol. 116, no. 5, p. 054505, 2014.
- [42] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, —Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,| Science, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [43]. M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, —The emergence of perovskite solar cells,| Nature photonics, vol. 8, no. 7, p. 506, 2014.
- [44] Wang Q. et al. 2019 —Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells” Energy & Environmental Science **12**, 865-886.
- [45] Seok Sang Il , Grätzel Michael & Park Nam-Gyu 2017 —Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells| Nano-Micro Small **14** (20) 1704177.



Chapitre II

Méthodes de calcul



II.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux par le biais des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ). Ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée [1].

Les diverses méthodes de calcul de la structure électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, elles diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de cette méthode est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, nous rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW [2].

II.2. Équation de Schrödinger :

L'équation fondamentale que nous chercherons à résoudre ici est l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

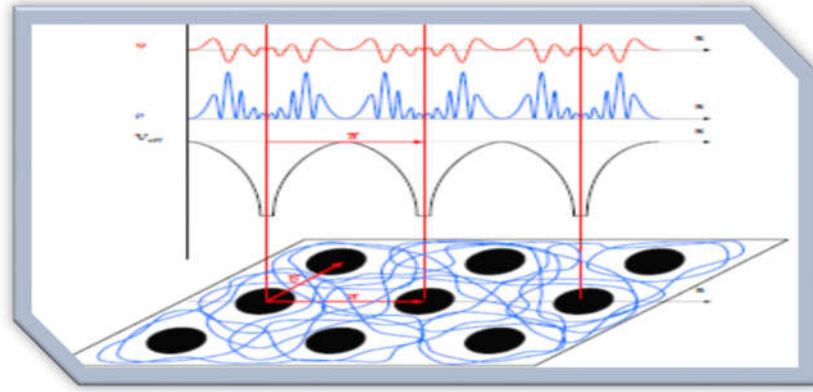


Figure II.1. La forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal.

Où H est l'Hamiltonien (l'opérateur énergie) du système, et Ψ et E respectivement ses vecteurs propres (fonction d'onde du système) et valeurs propres (niveaux d'énergie). Dans le cas de systèmes chimiques (molécules, solides, ...), plusieurs noyaux et électrons sont à considérer, et H se décompose en différents termes [3] :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (\text{II.2})$$

Où l'on a posé :

$$\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} \quad (\text{II.3})$$

$$\mathbf{T}_N = \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{R_i} \quad (\text{II.4})$$

$$\mathbf{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

$$\mathbf{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.6})$$

$$\mathbf{V}_{Ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (\text{II.7})$$

\mathbf{T}_e : Énergie cinétique totale des électrons

\mathbf{T}_N : Énergie cinétique totale des noyaux

\mathbf{V}_{ee} : Énergie potentielle d'interaction électron-électron

\mathbf{V}_{NN} : Énergie potentielle d'interaction noyau-noyau

\mathbf{V}_{Ne} : Énergie potentielle d'interaction noyau-électron

On a noté Δ l'opérateur Laplacien, indexé par R_i ou r_i suivant qu'il agisse respectivement sur les coordonnées nucléaires ou électroniques. ϵ_0 fait référence à la permittivité du vide, e à la charge élémentaire, et Z_i au numéro atomique des noyaux du système.

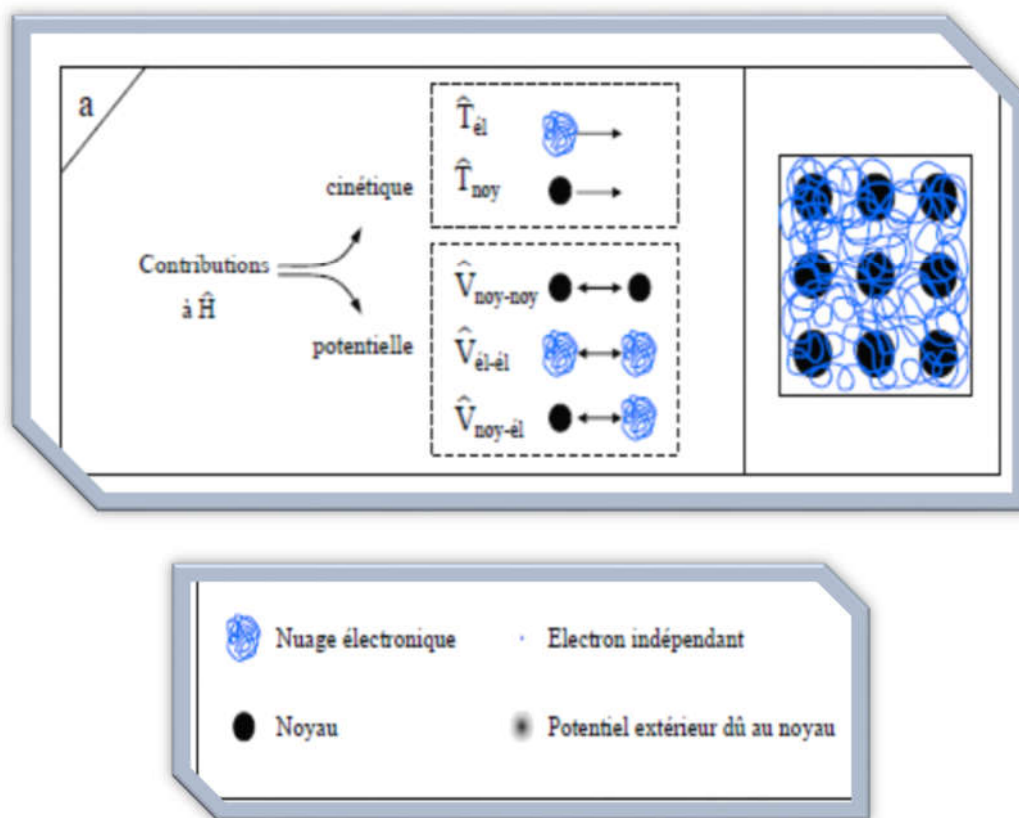


Figure II.2. Illustration de la partie cinétique et potentielle de l’hamiltonien.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l’hydrogène). Par conséquent, leurs vitesses sont plus faibles. Born et Openheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique T_N peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle V_{NN} devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d’approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [Born (1927)]. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques ; par conséquents les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n’échangent pas d’énergie dans le cadre de cette approximation. L’Hamiltonien de L’équation (II.2), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu’on appelle l’Hamiltonien électronique :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} \tag{II.8}$$

Le problème de n électrons devient, ainsi, plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D’autres approximations sont nécessaires [4].

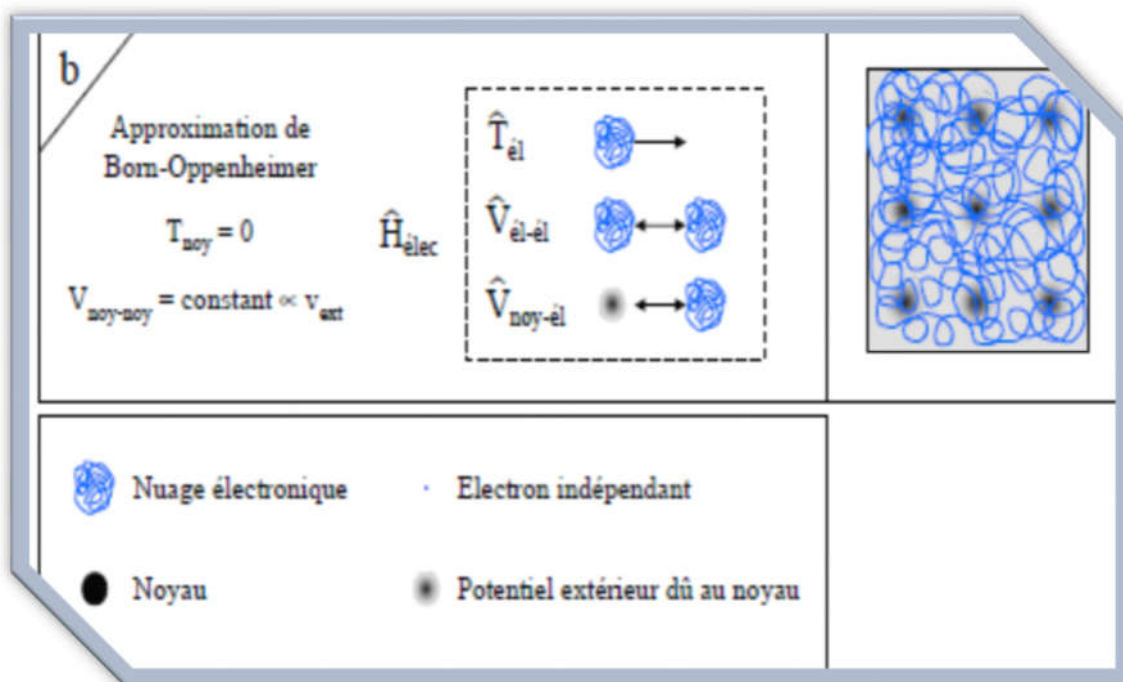


Figure II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2.2. Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N) \tag{II.9}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ou les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise.

La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de Ψ quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique et représenté sous la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \tag{II.10}$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation [5].

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock :

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe

d'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{1}) & \phi_2(\mathbf{1}) & \dots & \phi_n(\mathbf{1}) \\ \phi_1(\mathbf{2}) & \phi_2(\mathbf{2}) & \dots & \phi_n(\mathbf{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{n}) & \phi_2(\mathbf{n}) & \dots & \phi_n(\mathbf{n}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Les spin-orbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad (\text{II.11})$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(\mathbf{1}) = \hat{T}_e(\mathbf{1}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{1}) + \sum_i \rho_i(\mathbf{1}) \hat{K}_i(\mathbf{1}) \quad (\text{II.12})$$

L'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons :

$$\hat{J}_i(\mathbf{1}) = \int \phi_i(\mathbf{2}) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_i(\mathbf{2}) d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.13})$$

L'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale ϕ_j :

$$\hat{K}_i(\mathbf{1})\phi_i(\mathbf{1}) = \phi_i(\mathbf{1}) \int \phi_i(\mathbf{2}) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_i(\mathbf{2}) d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.14})$$

L'équation (II.12) suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde,...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée [6].

II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Parmi les méthodes quantiques utilisées dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique il y'a : la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [7].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi. L'idée est de considérer l'énergie de l'état fondamentale comme une fonctionnelle de sa densité électronique $E[\rho]$. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été mis en évidence par Hohenberg, khon et Sham [8] [9].

II.3.1. La densité électronique :

La densité électronique $\rho(r)$ est une quantité positive, elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume 3 . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons demeurent le plus souvent [10].

$$\rho(\vec{r}) \geq 0, \rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int_{\mathcal{R}^3} \rho(\vec{r}) \overline{d\mathbf{r}} = N \tag{II.15}$$

II.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9].

II.3.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

Le cycle ci-dessous illustre la conséquence de ce théorème. Il permet ainsi de compléter le cycle de résolution de l'équation de Schrödinger (représenté par la double flèche) ; ainsi on peut déterminer les différents états électroniques, l'état fondamental et la densité lui correspondant, ce qui signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées [11].

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & & \rho_0(\mathbf{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \psi_i(\{\mathbf{r}\}) & & \psi_0(\{\mathbf{r}\}) \end{array} \tag{II.16}$$

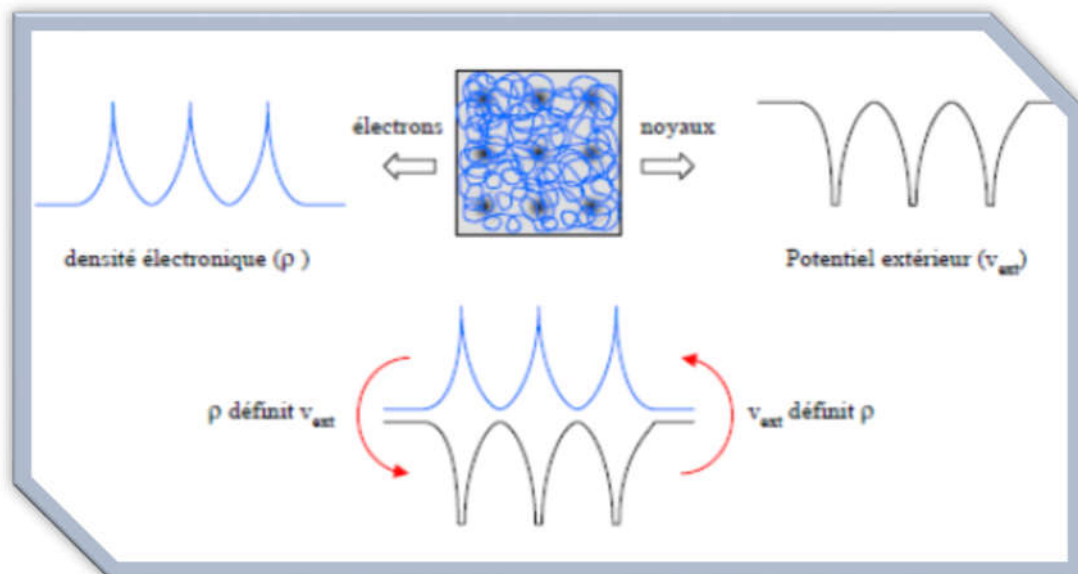


Figure II.4. La première approximation de Hohenberg et Khon.

II.3.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel »

Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \tag{II.17}$$

ρ_0 : représente la densité de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, 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 [12].

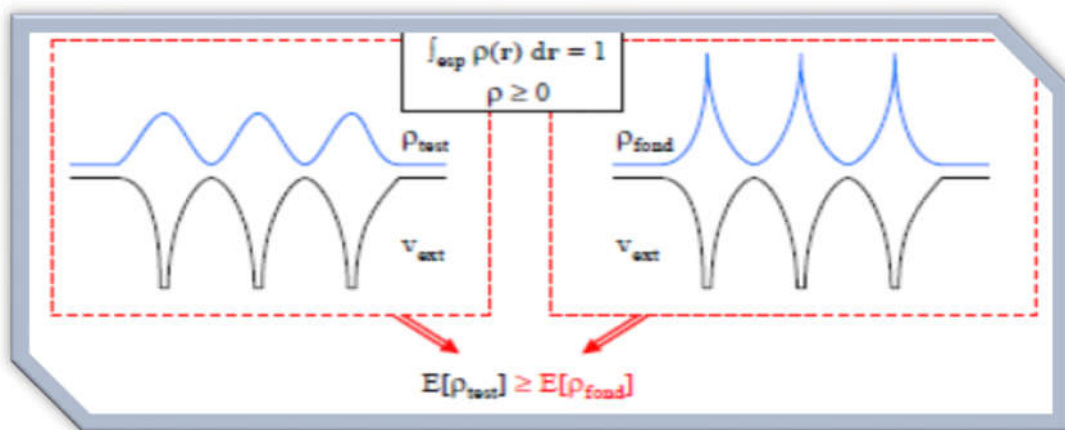


Figure II.5. La deuxième approximation de Hohenberg et Khon.

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

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r) + F[\rho] \tag{II.18}$$

On peut utiliser la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ dans des différents systèmes à plusieurs électrons parce qu'elle varie selon la densité des électrons. Dans le cas d'un potentiel externe donné, l'identification de l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamentale est relié par la connaissance de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ en utilisant le principe variationnels. Dans cette approximation, la forme du fonctionnel $E[\rho(r)]$ est non reconnu [7].

II.3.3. Les équations de Kohn-Sham :

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue ; Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 un ansatz qui consiste à reformuler le système d'électrons en interaction impossible à résoudre analytiquement à un problème d'électrons indépendants (sans interaction) évoluant dans potentiel externe à l'aide de l'équation de Schrödinger avec un potentiel effectif [C'est un système auxiliaire]. L'équation de Schrödinger est reformulée à ce qu'on appelle l'équation de Kohn-Sham. La résolution de ces équations conduit à l'énergie $E[\rho(r)]$ et la densité $\rho(r)$ de l'état fondamental.

L'ensemble des équations mono-électroniques de type Schrödinger appelées les équations de Kohn et Sham (auto-cohérentes) obtenues à partir d'un calcul variationnel s'écrit :

$$\left[\frac{\nabla^2}{2m_2} + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \tag{II.19}$$

Où $V_{eff}(r) = V_C(r) + V_{XC}(r)$ (II.20)

Et $V_C(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) = e^2 \sum_{Ii} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$ (II.21)

Qui peut être calculé en utilisant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi e^2 q(r) \tag{II.22}$$

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation qui s'écrit :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \tag{II.23}$$

La densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}) \tag{II.24}$$

Où les fonctions d'onde à une seule particule $\phi_i(r)$ sont les N solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Shaw comme suit :

$$H_{KS} \phi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\bar{r}) \tag{II.25}$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Shaw nous devons définir le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde.

Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivant :

1. Définir une densité électronique initiale d'essai $\rho(r)$.
2. Résoudre l'équation de Kohn-Sham en utilisant la densité d'essai $\rho(r)$ pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule $\phi_i(r)$.
3. Calculer la densité électronique $\rho_{KS}(r)$ en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.

4. Comparer la densité électronique $\rho_{KS}(r)$ avec la densité d'essai $\rho(r)$, si elles sont égales donc la densité $\rho_{KS}(r)$ est la densité électronique de l'état fondamentale donc on peut calculer l'énergie totale, sinon on recommence par l'étape 2.

Donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham [13].

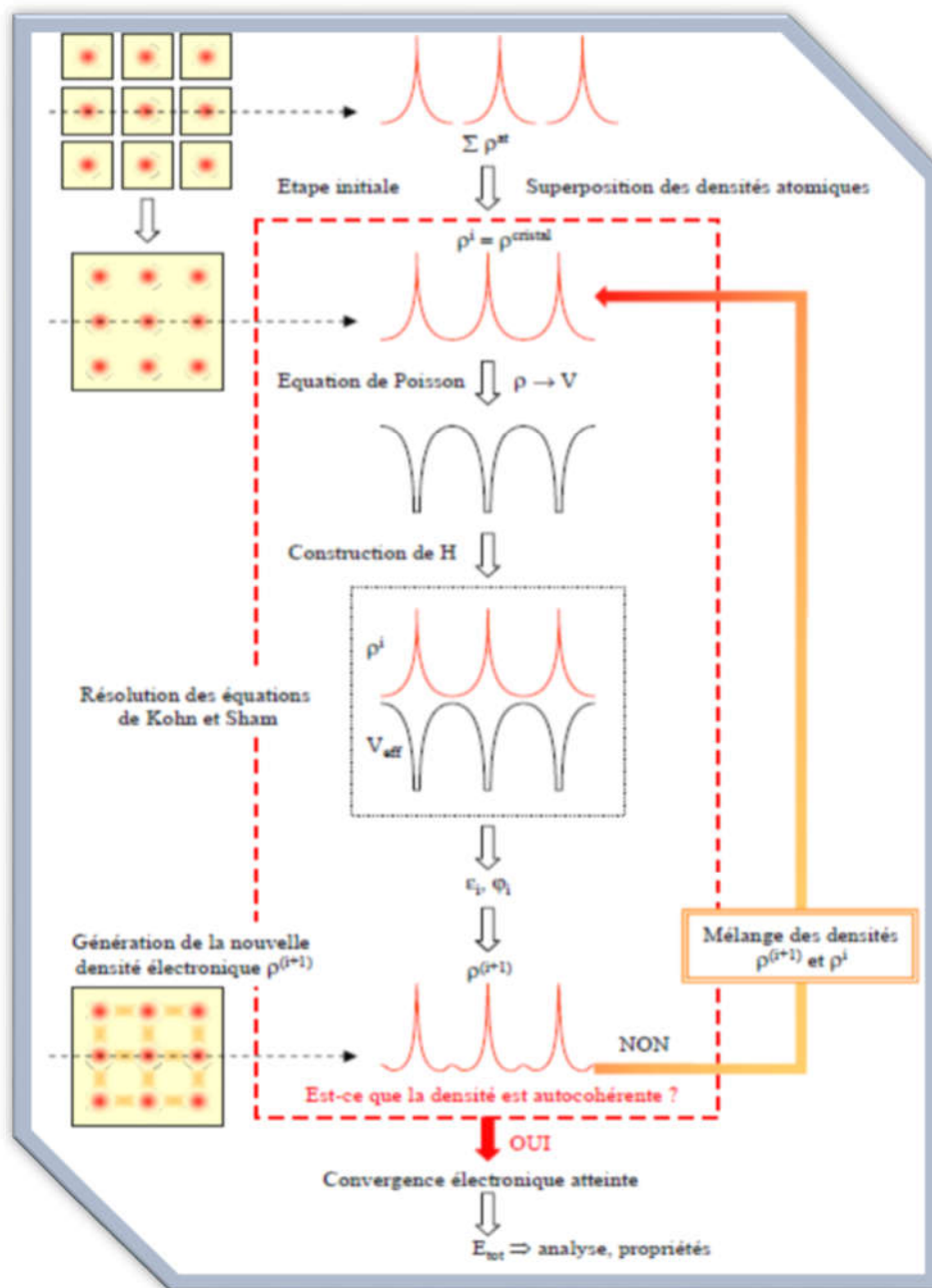


Figure II.6. Cycle auto-cohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique.

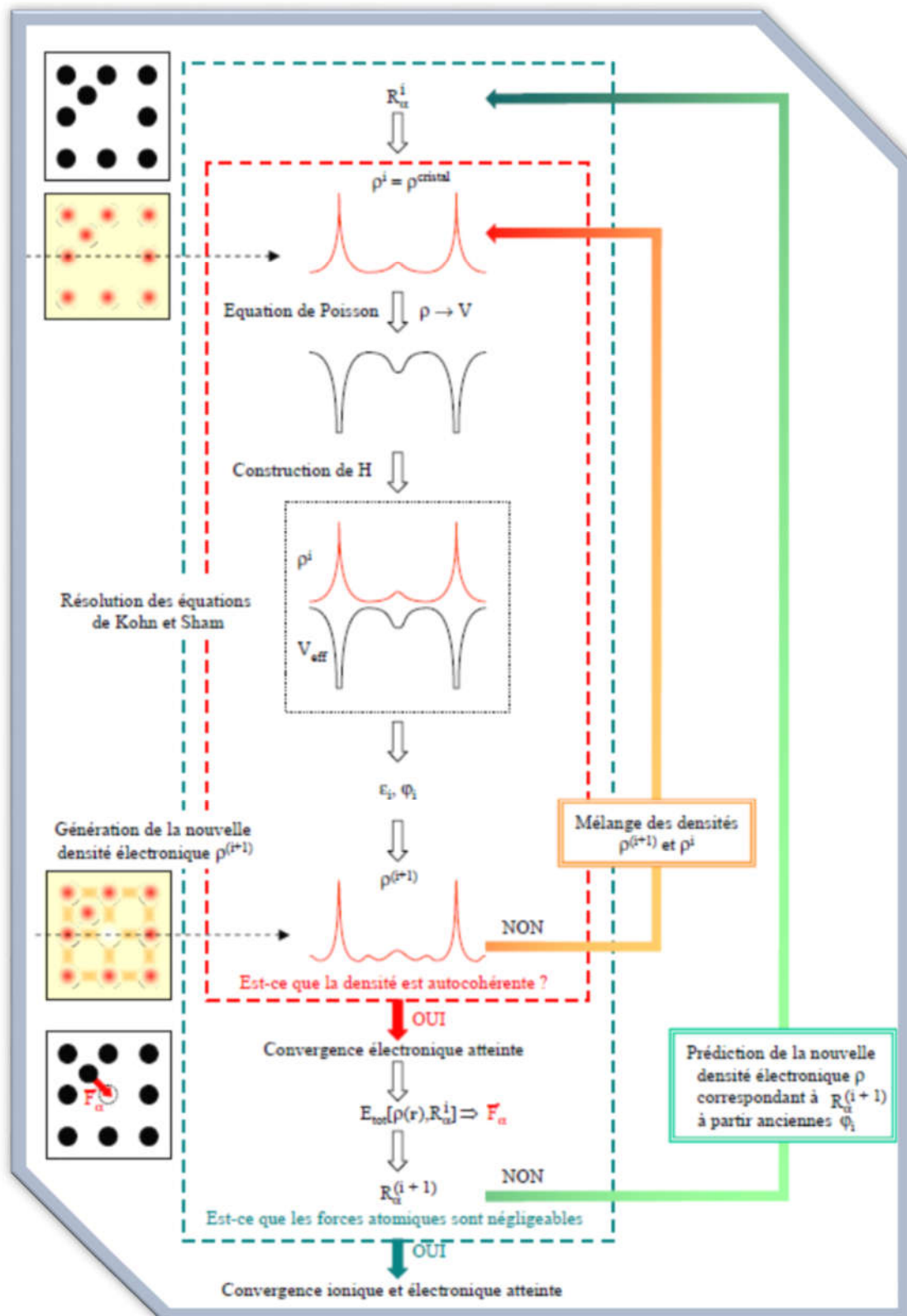


Figure II.7. Cycle auto-cohérent lors d'une optimisation de géométrie.

II.3.4. Implémentation de la DFT :

Les choix d'implémentation de la DFT, représentés sur la figure II.8, concernent les quatre parties principales de l'équation, à savoir :

- L'énergie cinétique : qui peut être traitée de manière non-relativiste pour les éléments relativement légers et relativiste pour les éléments lourds.
- Le choix du potentiel : Qui dépend du choix de la base utilisée pour décrire le système.
- Le terme d'échange-corrélation : Qui est évalué selon l'approche que l'on juge adéquate pour le type de propriétés que nous cherchons à étudier (ex. La LDA rend bien compte de la structure géométrique, mais a tendance à sous-estimer le magnétisme).
- La base choisie pour la fonction d'onde : De type orbital localisé dans le cas des molécules ou ondes planes dans le cas des réseaux cristallins ... etc.

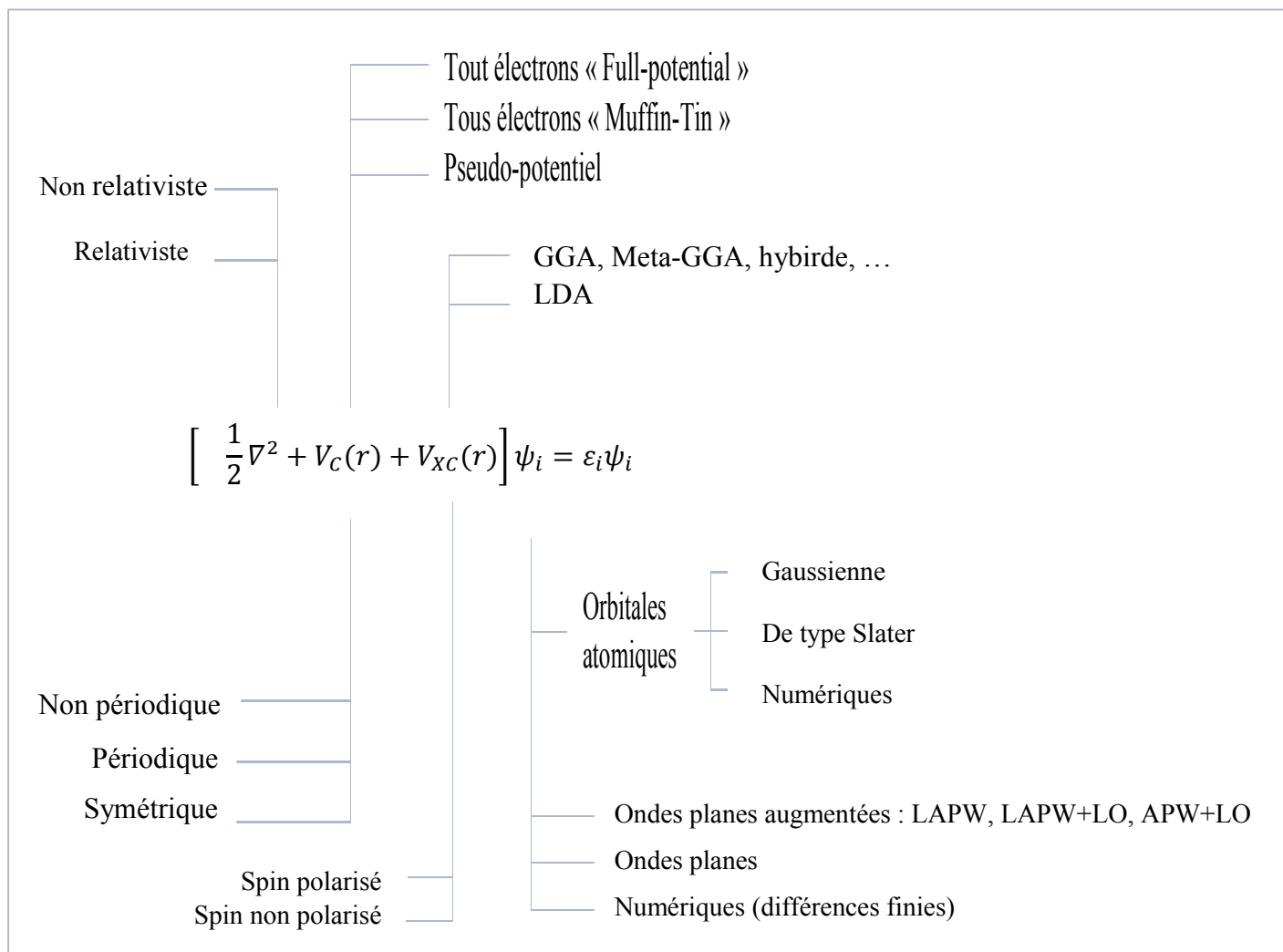


Figure II.8. Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.

II.3.5. Fonctionnelle énergie d'échange-corrélation

On ne connaît pas d'expression explicite exacte pour la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Son étude et la recherche des meilleures approximations possibles constituent une branche active de la DFT [14] [15]. Parmi les principales approximations, on peut citer :

II.3.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$ 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}](\rho)d^3\vec{r} \quad (II.26)$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît, sa forme est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{xc}^{hom} \left[\rho(\vec{r}) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial \rho(\vec{r})} \right] \quad (II.27)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : local spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] + \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3\vec{r} \quad (II.28)$$

II.3.5.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient [17] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II.29)$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par rapport au calcul de la LDA. Mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [18].

II.3.5.3. Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Dans la plupart des cas, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap comparée à celle trouvée expérimentalement. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, des approches sont proposées parmi celle-ci une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [19], a été publiée par Tran

et Blaha. Il s'agit du potentiel mBJ (mBJ : modified Becke Johnson Potential) dit aussi le potentiel TB (TB : Tran-Blaha) [20].

Le potentiel BJ modifié a été implémenté de manière cohérente ou auto-cohérente dans le code ab-initio Wien2K. Ce dernier est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L) APW+lo) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques.

La forme de potentiel mbj est la suivant :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(\bar{r}) = cV_{X,\sigma}^{BR}(\bar{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\bar{r})}{\rho_{\sigma}(\bar{r})}} \quad (\text{II.30})$$

D' où :

L'indice σ : est la notion de spin.

$\rho(\bar{r})$: La densité électronique.

$V_{X,\sigma}^{mBJ}(\bar{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [21]

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(\bar{r}) = \frac{1}{b_{\sigma}(\bar{r})} \left(\mathbf{1} - e^{-X_{\sigma}(\bar{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\bar{r}) e^{-x_{\sigma}(\bar{r})} \right) \quad (\text{II.31})$$

II.3.6. La résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham est faite de manière itérative en utilisant un cycle auto-cohérent illustré au-dessous ; en partant d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif de K-S et on résout les équations de K-S, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné sinon la densité résultante sera mixée à la densité initialement introduite afin d'obtenir une nouvelle densité pour l'itération suivante.

Le schéma de mélange le plus simple se présente sous la forme suivante [22] :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.32})$$

Avec : L'exposant « i » indiquant le rang de l'itération.

L'indice « in » indique une donnée entrante.

« out » indique une donnée résultante.

α : est le paramètre de mixage.

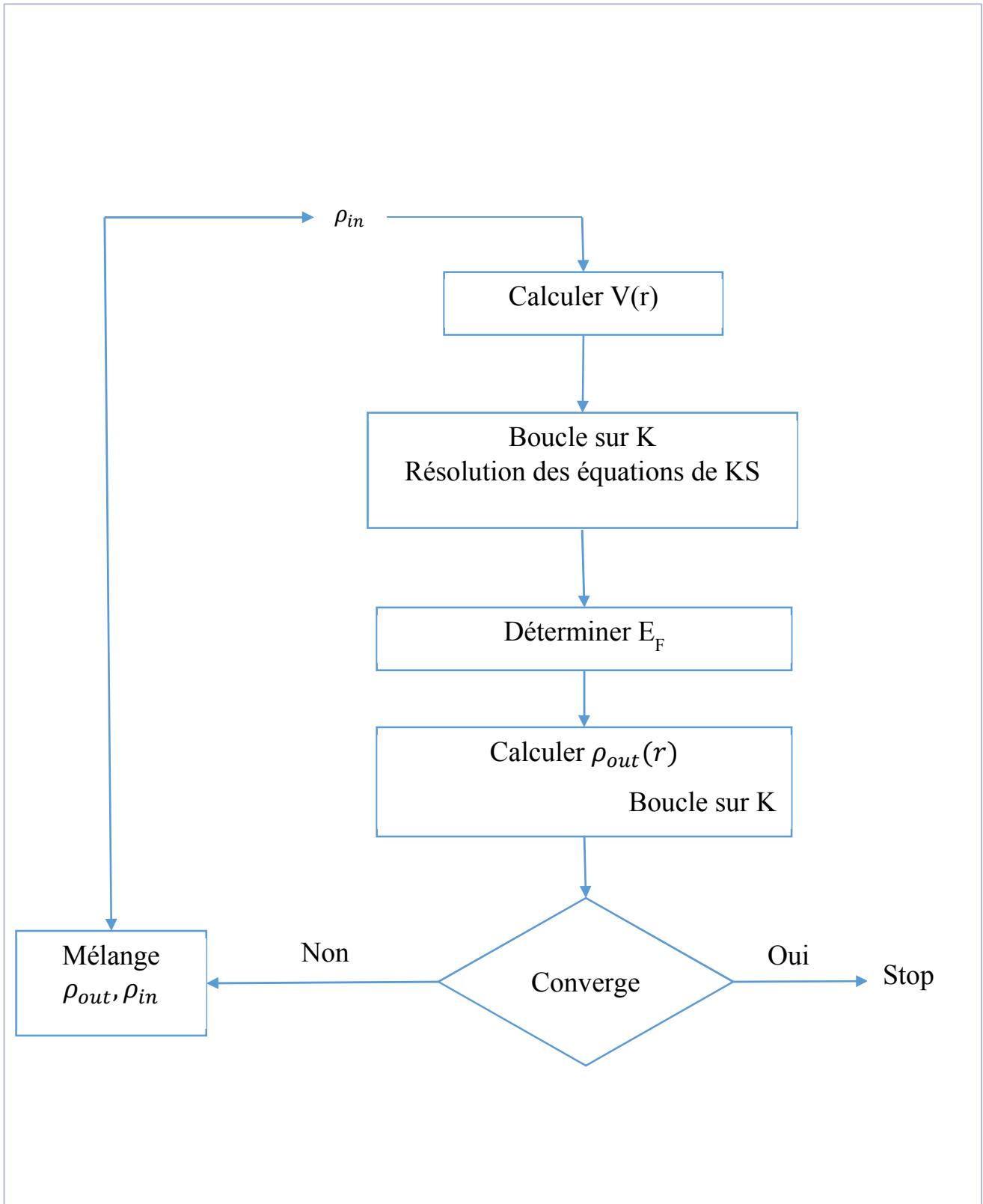


Figure II.9. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson 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 :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_K e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW [23].

II.4.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.10)

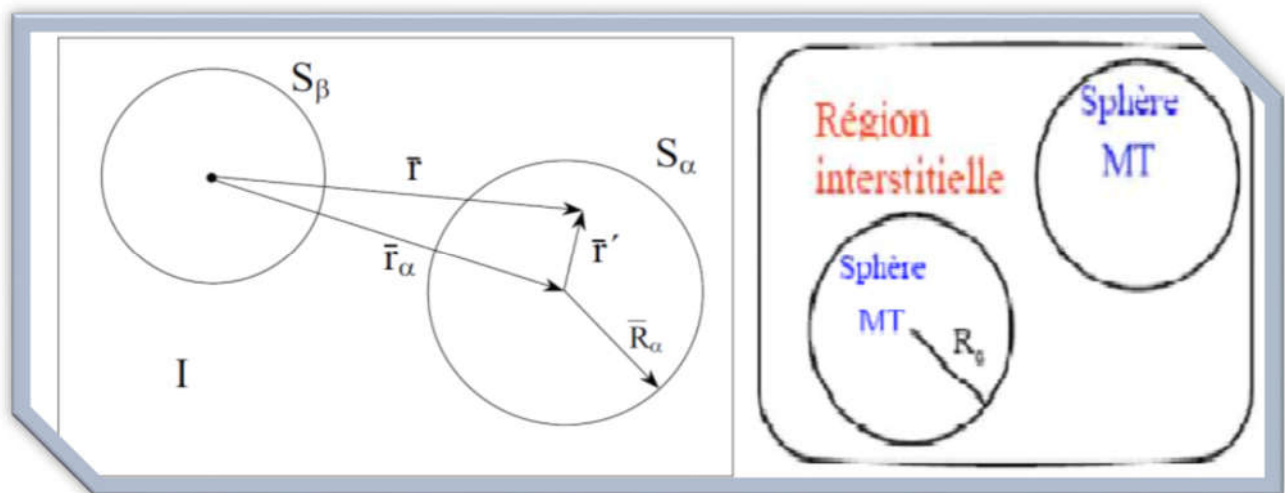


Figure II.10. Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où :

Ω : Le volume de la cellule

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.35})$$

Où, $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l représente l'énergie de linéarisation [24].

Les fonctions radiales définies par son orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II.36})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|) R_\alpha Y_{lm}(k + g) \quad (\text{II.37})$$

L'origine est prise au centre de la sphère ; les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G ; les paramètres E_l [17].

Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont indicées par G , et qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et celle radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées. La méthode APW ainsi construite, génère quelques difficultés dans son application. En effet, dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est pris fixe plutôt que variationnelle, les bandes d'énergie ne pourront pas être obtenues par une seule diagonalisation, due au manque de liberté vibrationnelle. Par ailleurs, dans l'expression du coefficient A_{lm} , $U_l(r)$ apparaît dans le dénominateur, il est donc possible de trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lesquelles, $U_l(r)$ s'annule sur les limites de la sphère. Par conséquent, les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Ce phénomène est appelé l'asymptote. Si les bandes d'énergie apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques. Plusieurs modifications ont été alors apportées à la méthode APW. En 1975, Andersen proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées

sont continués, en étant égales pour un paramètre d'énergie E_l fixe. Ce choix a permis de résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW. La puissance et l'exactitude de cette nouvelle méthode, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW, ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface et de structures électroniques [25].

II.4.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) :

Dans la LAPW les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r), Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées $U_l'(r), Y_{lm}'(r)$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l(r), Y_{lm}(r)$, doit satisfaire la condition suivante

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.38})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l'(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l' et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.40})$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique [26].

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, 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 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes [27].

II.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et U_{l+1} sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même [28].

II.6. Le code de calcul Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. [29]

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (**Figure II.11**) qui sont liés par

C. Shell Script:

NN : C'est un programme qui donne les distances entre 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 bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités **d'entrée** et de sortie [27].

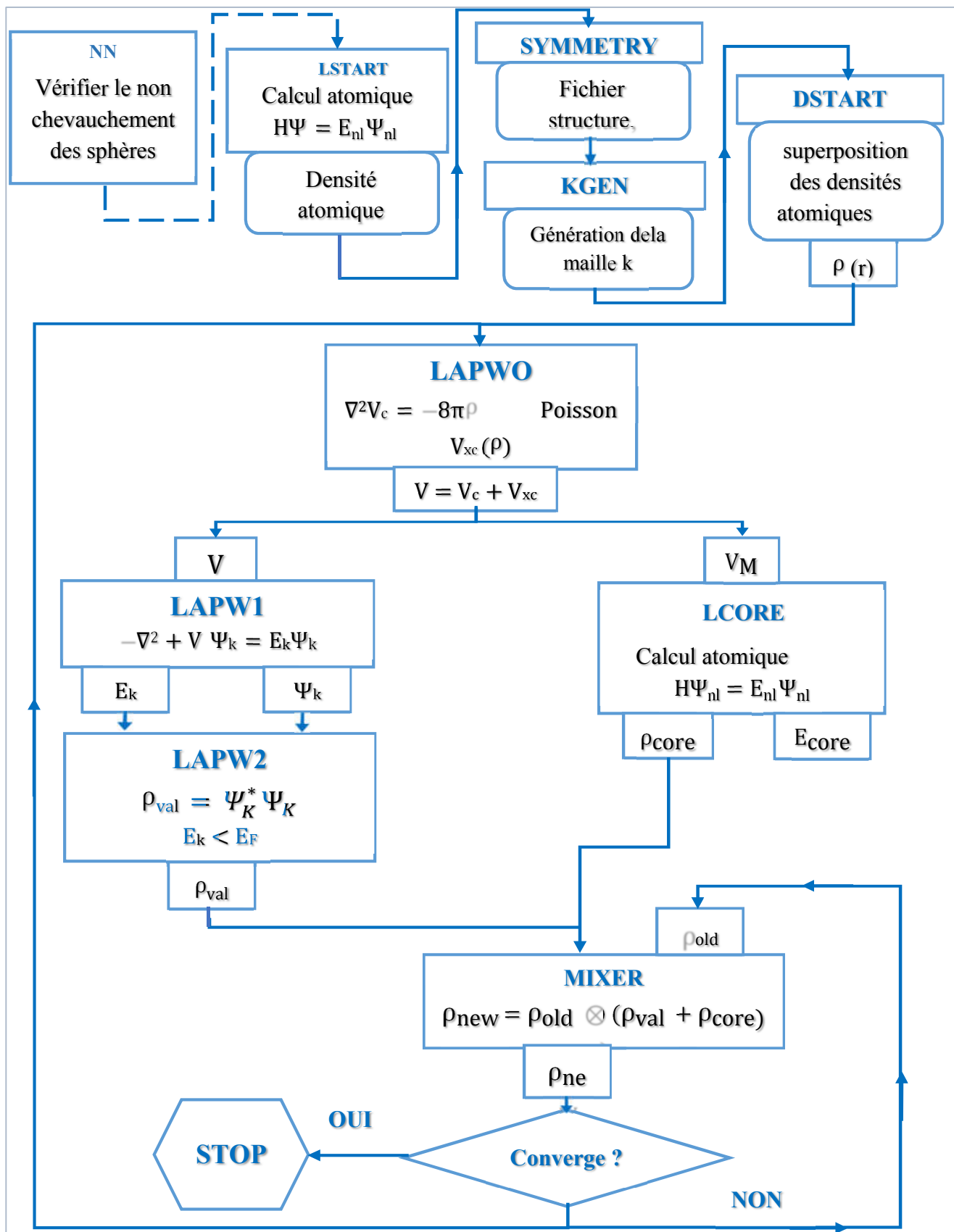


Figure II.11. Structure du programme WIEN2K.

Références :

- [1] Belfedal Dehbiya, Thèse de Master, Physique, Computationnelle, Université Dr. Tahar Moulay, Saida, 2019.
- [2] Louhab Hanane, Thèse de Doctorat, Sciences des Matériaux, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2016.
- [3] Antton Curutchet, Thèse de Doctorat, Chimie Théorique, Université de Lyon, 2019.
- [4] Adamo and Barone V., J. Chem. Phys. 108, 664, 1998.
- [5] A.Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, 1977.
- [6] Larabi Amina, Thèse de Doctorat, Physique de la matière et semi-conducteur, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [7] Belguendouz Kamel, Thèse de Master, Physique des Matériaux, Université Belhadj Bouchaib, Ain-Temouchent, 2017.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864, (1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, PhysRev.140.A1133, 1965.
- [10] Boudour Boutheyna, Thèse de Master, Physique de la Matière Condensée, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2020.
- [11] Messaoudi Omar, Thèse de Master, Physique de la Matière de Basse Dimensionnalité, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2014.
- [12] Gherici Fouad Yacine, Thèse de Magistère, Physique, Traitement de Surfaces et Sciences des matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran.
- [13] Fnides Souhair, Thèse de Magistère, Physique de la Matière Condensée, Université 8 mai 1945, Guelma, 2012.
- [14] Klaus Capelle, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December 2006.
- [15] John P. Perdew, Stefan Kurth, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [16] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145, 561, (1966).
- [17] R.G.PARR, W.YANG, Oxford, Université PRESS, 1989.
- [18] S.Cottenier. Version 1.05, created on August 6, 2004.
- [19] Becke, A. D., and Johnson, E. R., A, Chem, Phys., 124, 221101, 2006.
- [20] Tran, F., and Blaha, P, PRL, 102, 226401, 2009.
- [21] Becke, A. D., and Roussel, M. R, Phys. Rev. A 39, 3761, 1989.
- [22] D.Singh, Kluwer Academic, 1994.
- [23] Maiza Ahmed, Thèse de Magistère, Physique, Propriétés et Luminescentes des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran, 2013.
- [24] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12, 3060, 1975.

-
- [25] Bennadji Abderrahim, Thèse de Doctorat, Physique, Modélisation et Simulation Numérique, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2016.
- [26] T .Takeda, J.Kubler, J.Phys. F5, 661, 1979.
- [27] Reguieg Soumia, Thèse de Magistère, Physique, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, 2012.
- [28] Fouad El Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Science des Matériaux [cond-mat.mtrl-sci], Université Paul Verlaine-Metz, Français, 2000.
- [29]] Derardja Rahma, Mekideche Chaima, Mémoire de Master , Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2022).



Chapitre III

Résultats et discussion



III.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètres du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique réelle et imaginaire, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, Réflectivité optique, La conductivité optique et la fonction de perte d'énergie) du composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$). On utilise le code (Wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Nous avons utilisé les trois approximations suivantes : approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisées (GGA) et le (mBJ) le potentiel modifié de Beck Johnson dans chaque structure pérovskite cubique. Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

III.2. Cristallographie :

La pérovskite dispose d'une structure de type cubique $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$) de groupe de la symétrie $Fm\bar{3}m$ et Cubique sont illustrées dans la **Figure III.1**

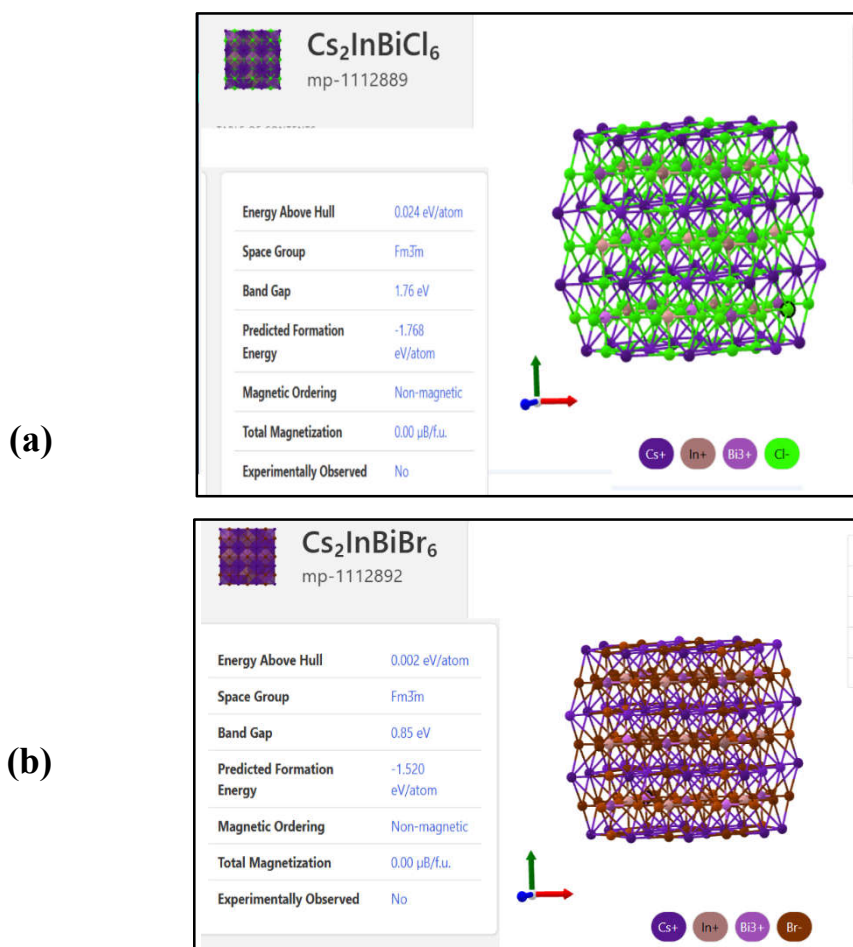


Figure III.1. Structure cristallin cubique : (a) $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$. [8], (b) $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ [9].

Structure	Le composé	La configuration électronique des éléments
Cubique	$\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$	<p>[Cs] (Césium): $[\text{Xe}] 6s^1$.</p> <p>ou</p> <p>[Cs] (Césium): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$.</p> <p>[In] (Indium): $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$.</p> <p>ou</p> <p>In: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$.</p> <p>[Bi] (Bismuth): $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$.</p> <p>ou</p> <p>[Bi]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$.</p> <p>[Br] (Brome): $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$.</p> <p>ou</p> <p>[Br]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$.</p>
	$\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$	<p>[Cs] (Césium): $[\text{Xe}] 6s^1$.</p> <p>ou</p> <p>[Cs] (Césium): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$.</p> <p>[In] (Indium): $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$.</p> <p>ou</p> <p>In: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$.</p> <p>[Bi] (Bismuth): $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$.</p> <p>ou</p> <p>[Bi]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$.</p> <p>[Cl] (Chlore): $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.</p> <p>ou</p> <p>[Cl]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.</p>

Tableau III.1. La configuration électronique des éléments des atomes du composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl).

III.3. Détails de calcul :

Dans notre travail, les propriétés structurales, électroniques et optiques de pérovskite $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) dans la structure pérovskite cubique sont calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à potentiel total FP-LAPW implantée dans le code WIEN2k.

Les effets d'échanges et de corrélations ont été traités par les trois approximations suivantes : approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisées (GGA) et le (mBJ) le potentiel modifié de Beck Johnson, implémenté dans le code de Wien2k, qui a été introduit pour calculer la structure de bande d'énergie (améliorer l'écart d'énergie).

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{mt} et la région interstitielle située entre les sphères.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt} \cdot K_{max} = 8$ (R_{mt} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle).

Les rayons des sphères Muffin-Tin R_{mt} ont été choisis de telle façon qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin. Les valeurs choisis dans nos calculs sont regroupées dans le tableau [1].

Le compose	L'approximation	R_{mt}	K_{max}	K_{points}	$R_{mt}(\text{Cs})$	$R_{mt}(\text{In})$	$R_{mt}(\text{Bi})$	$R_{mt}(\text{X})$
$\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ ($\text{X} = \text{Br}$)	GGA	8	1000	2.5	2.5	2.5	2.5	
	LDA	8	1000	2.5	2.5	2.5	2.5	
$\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}$)	GGA	8	1000	2.5	2.5	2.5	2.5	
	LDA	8	1000	2.5	2.5	2.5	2.5	

Tableau III.2. Les valeurs de R_{mt} , K_{max} , K_{points} , R_{mt} pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$).

III.4. Les propriétés structurales du composé Cs₂InBiX₆ :

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux :

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' sont les paramètres structuraux déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2] qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie à l'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III.3})$$

P : la pression pour un volume V .

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

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

Toutes les valeurs obtenues pour le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité(B), sa dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale en utilisant les deux fonctionnelles « LDA et GGA » dans chaque structure pérovskite cubique sont regroupées dans le Tableau III.3 :

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Autre calcul
Cs ₂ InBiBr ₆	a (Å)	11.7276	11.5319	11.93 [3]
	V0	2721.2276	2587.2617	
	B(GPa)	21.8405	25.4969	
	B'	4.6960	4.7792	
	E _{min} (Ry)	-117321.625405	-117274.382127	
Cs ₂ InBiCl ₆	a (Å)	11.2803	11.0904	11.44 [4]
	V0	2421.5725	2301.3509	
	B(GPa)	24.7900	29.0082	
	B'	4.7991	4.6917	
	E _{min} (Ry)	-91592.396189	-91556.556621	

Tableau III.3. Le paramètre du réseau a(A⁰), le module de compressibilité B(GPa), et sa dérivées B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry) calculées par les deux approximations GGA et LDA.

A partir des résultats trouvés, on peut constater clairement que les valeurs obtenues de la constante de réseau (a) pour la structure pérovskite cubique sont généralement en très bon accord avec ceux trouvées antérieurement. et de lui, la fonctionnelle GGA a donné des valeurs plus proches de celles de l'expérimental en comparaison avec celles obtenues par la fonctionnelle LDA.

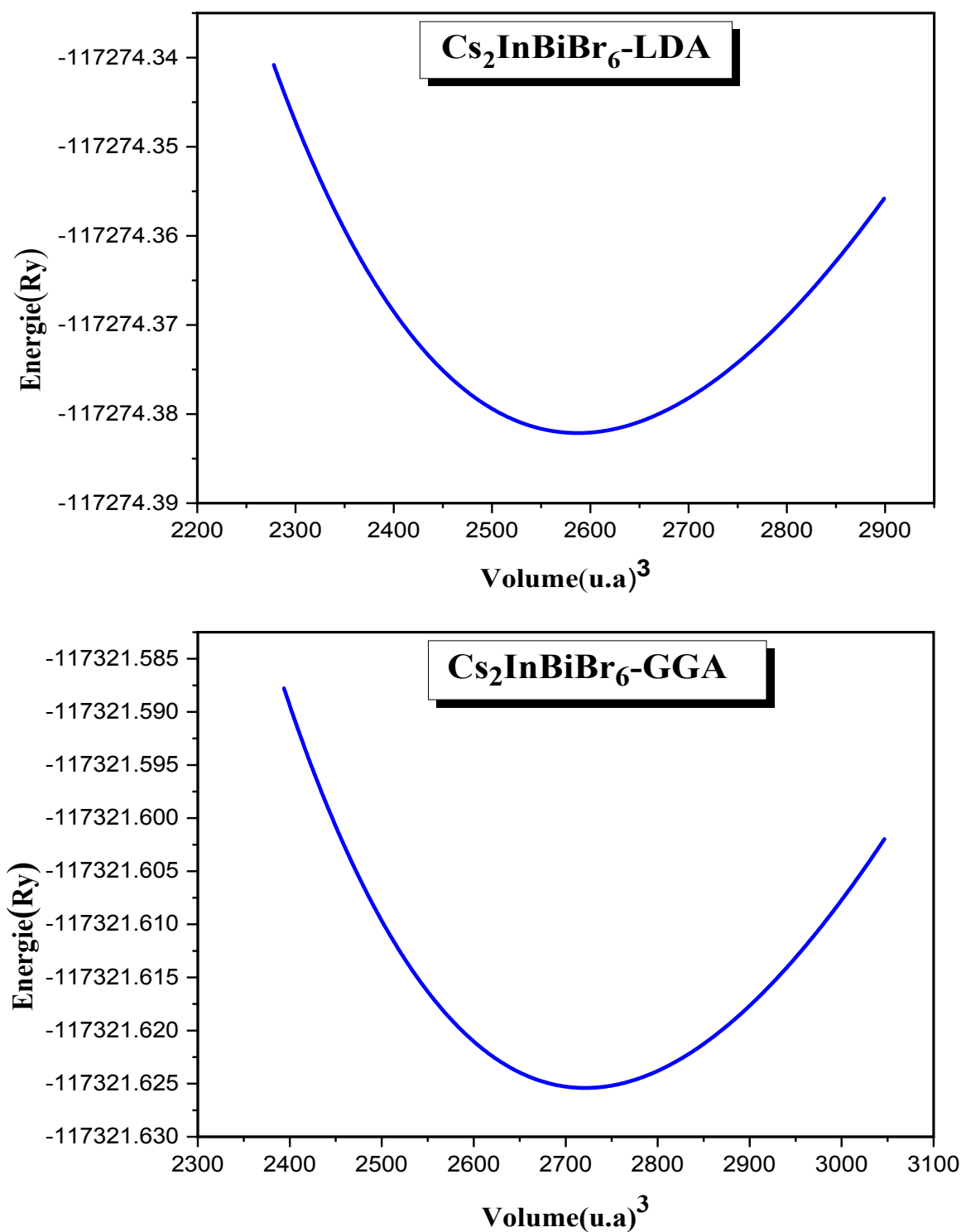


Figure III.2. La variation de l'énergie en fonction du volume du Cs₂InBiBr₆ Calculée par l'approximation LDA et GGA.

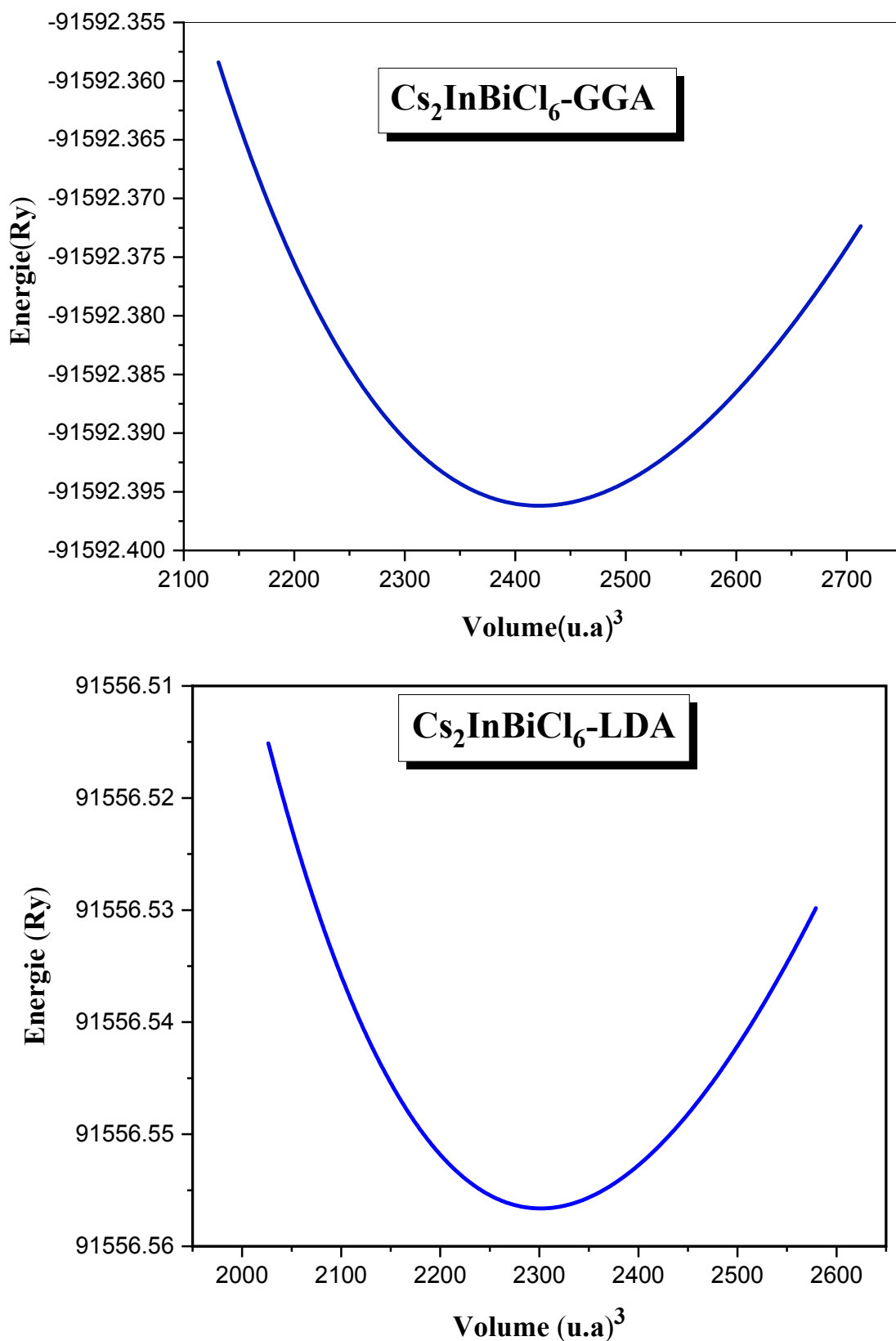


Figure III.3. La variation de l'énergie en fonction du volume du Cs₂InBiCl₆ Calculée par l'approximation LDA et GGA.

III.5. Les propriétés électroniques du composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) :

Les propriétés électroniques nous permet d'utilisant le concept de description de la structure électronique qui rende compte de la différence de la nature de liaison que ce soit physique ou chimique qui se forment entre les différents éléments qui entrant dans la composition de matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie, on a étudié les propriétés électroniques de composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) de chaque structure, le calcul des résultats obtenu est effectué par les trois approximations GGA, LDA, mBJ.

III.5.1. La structure de bande d'énergie :

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est le paramètre essentiel pour la réalisation des dispositifs. Un des points important de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparent le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction (dite gap).

On distingue deux types de gap :

Gap direct : le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence.

Gap indirect : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en des points différents de l'espace réciproque

Nous avons calculé les structures de bande électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) à ses constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA dans chaque structure pérovskite cubique les courbes de structures de bandes obtenues sont représentés sur les Figures :

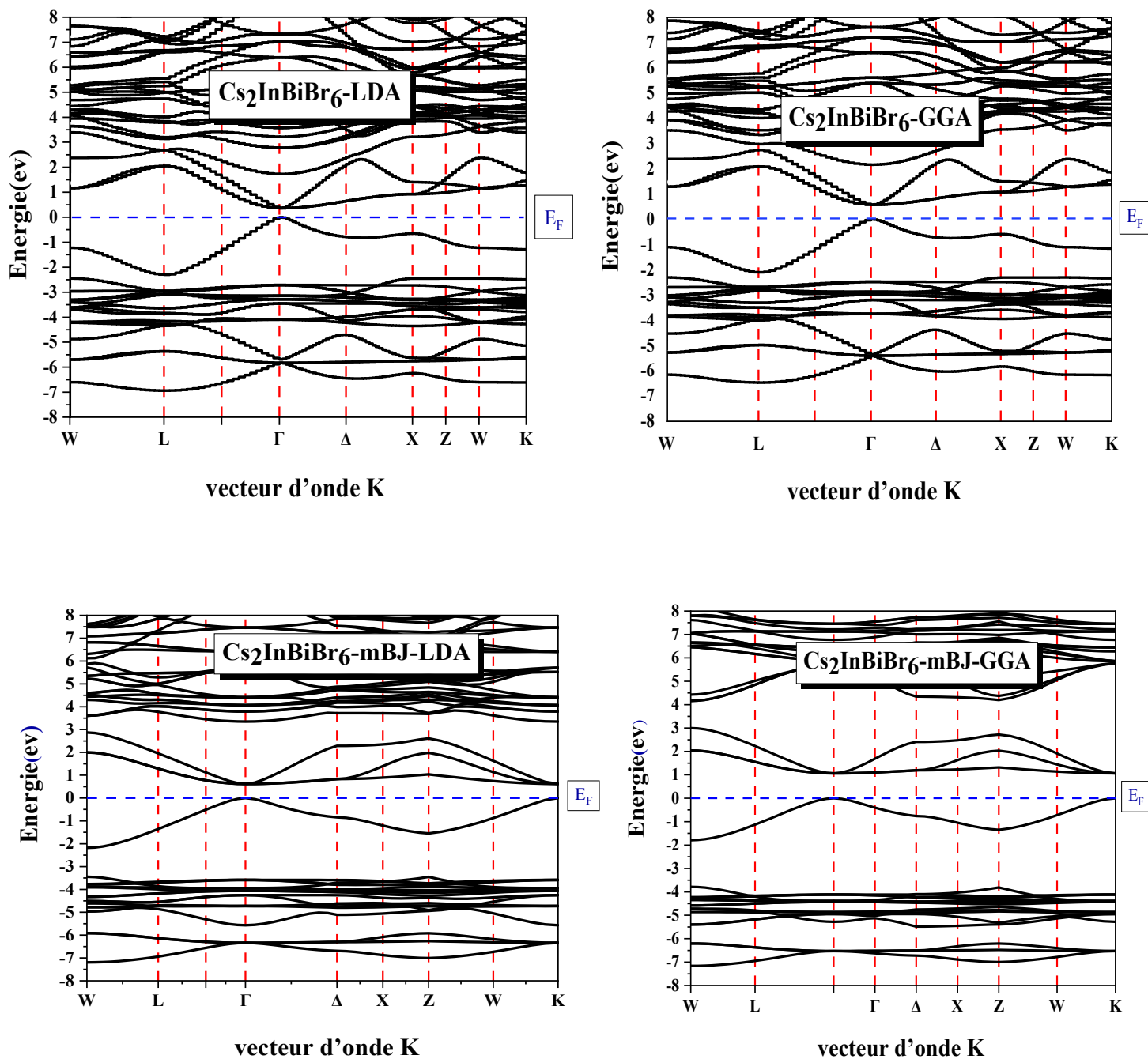


Figure III.4. Structures de bandes d'énergie du $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Cubique.

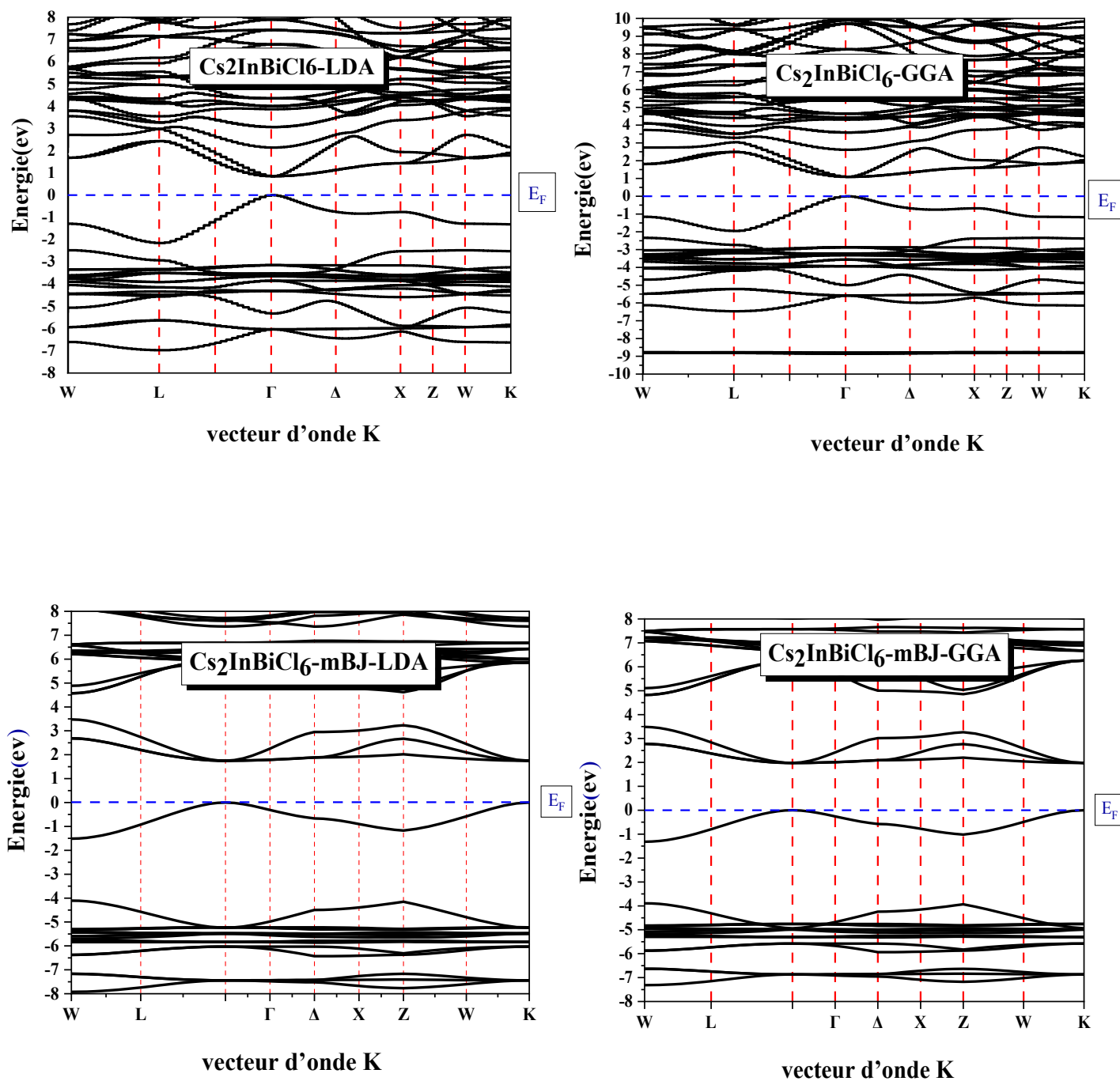


Figure III.5. Structures de bandes d'énergie du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Cubique.

à travers les courbes nous pouvons remarquer que le composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) possède : un gap direct c'est dire que le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence (R-R)

Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice

On a cité les valeurs du gap trouvées par notre calcul dans le tableau suivant :

Le Composé	Structure	Gap d'énergie (eV)			
		LDA	GGA	mBJ-LDA	mBJ-GGA
$\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$	Cubique				
		0.363	0.577	0.620	1.064
Autre calcul			0.25 [9]		0.82 [9]
$\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$	Cubique				
		0.848	1.089	1.749	1.979
Autre calcul			0.38 [9]		1.37 [9]

Tableau III.4. Les valeurs des gaps énergétiques pour les composés $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA.

- Pour la Composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-GGA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique est égal à $E_g=0.82$ eV, et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g= 1.064$ eV.

- Pour la Composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-GGA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique est égal $E_g= 1.37$ eV. et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g= 1.979$ eV.

III.5.2. La densité d'états électronique (DOS) :

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure de bande électronique sur tout la zone de Brillouin il est nécessaire de déterminer la densité d'états électronique (DOS) qui définit la distribution générale des états électroniques de matériaux en fonction de l'unité de l'énergie pour connaître la nature et les états responsables des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal (taux d'occupation pour chaque état et transfert des charges entre les orbitales atomiques), le type d'hybridation et leur influence sur ses propriétés physiques.

Nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) du composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$) en utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA dans la structure pérovskite cubique.

La Figure III.6.a-b représente la densité d'états totaux et partiels du $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA dans la structure pérovskite :

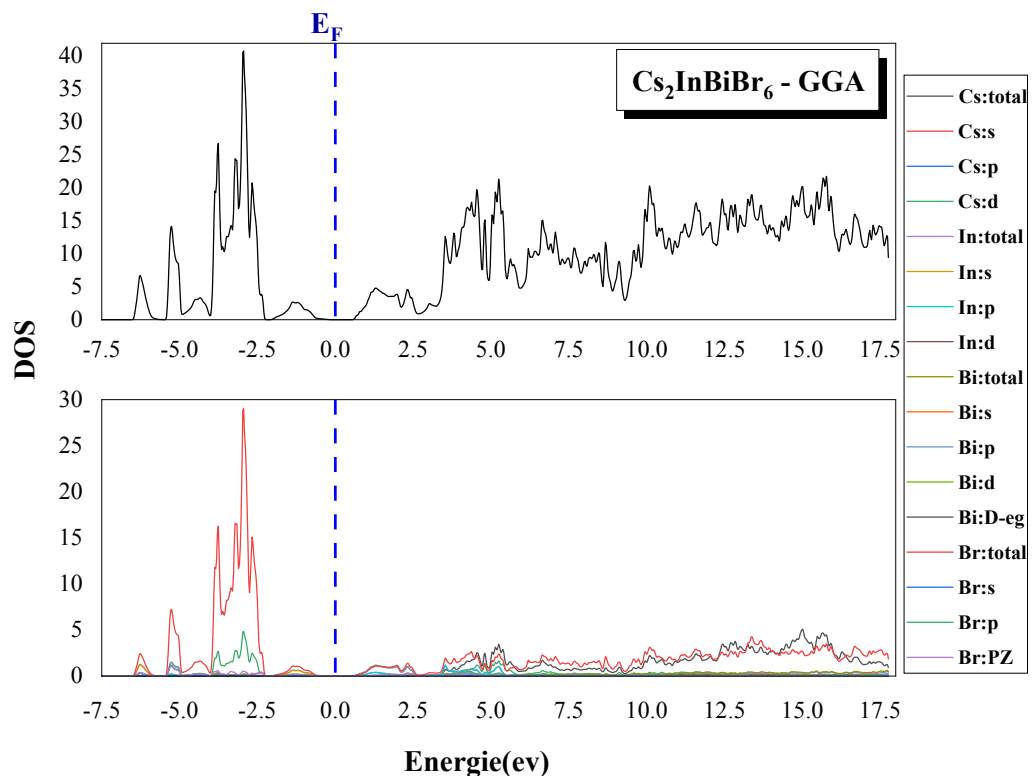


Figure III.6.a : La densité d'états électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ dans la structure pérovskite cubique en utilisant GGA.

À partir de l'approximation GGA :

- La première région VB1 est située entre -7.50 eV et -2.30 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (**Br**) et la deuxième est faible de l'orbitale p de (**In**).
- La deuxième région VB2 est située entre -2.30 eV et 0. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (**Bi**) et la deuxième est de l'orbitales : p de (**In**) (faible) et p de (**Br**).

- La troisième région CB est située entre 0 et 5.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale d de (**Bi**), et la deuxième est de l'orbitale p de (**In**).

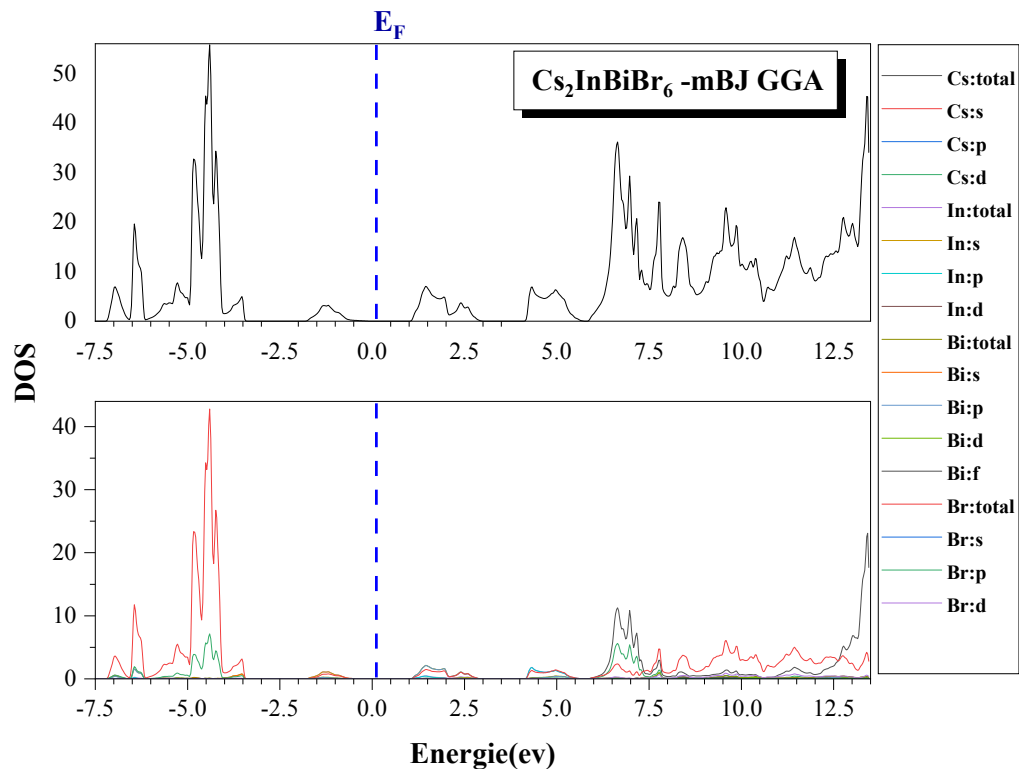


Figure III.6.b : La densité d'états électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ dans la structure pérovskite cubique en utilisant mBJ-GGA.

À partir de l'approximation mBJ-GGA :

- La première région est située entre -7.50 eV et -3.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (**Br**) et la deuxième est de l'orbitale p de (**In**).
- La deuxième région VB2 est située entre -2.5 eV et 0. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (**Bi**), et la deuxième est faible de l'orbitale p de (**In**).
- La troisième région CB1 est située entre 0 et 4.00 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale p de (**Bi**), et la deuxième est de l'orbitale p de (**In**).
- La quatrième région CB2 est située entre 4.00 eV et 7.5 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale d de (**In**), et la deuxième est de l'orbitale f de (**Bi**).

La Figure III.6.a-b représente la densité d'états totaux et partiels du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA dans la structure pérovskite :

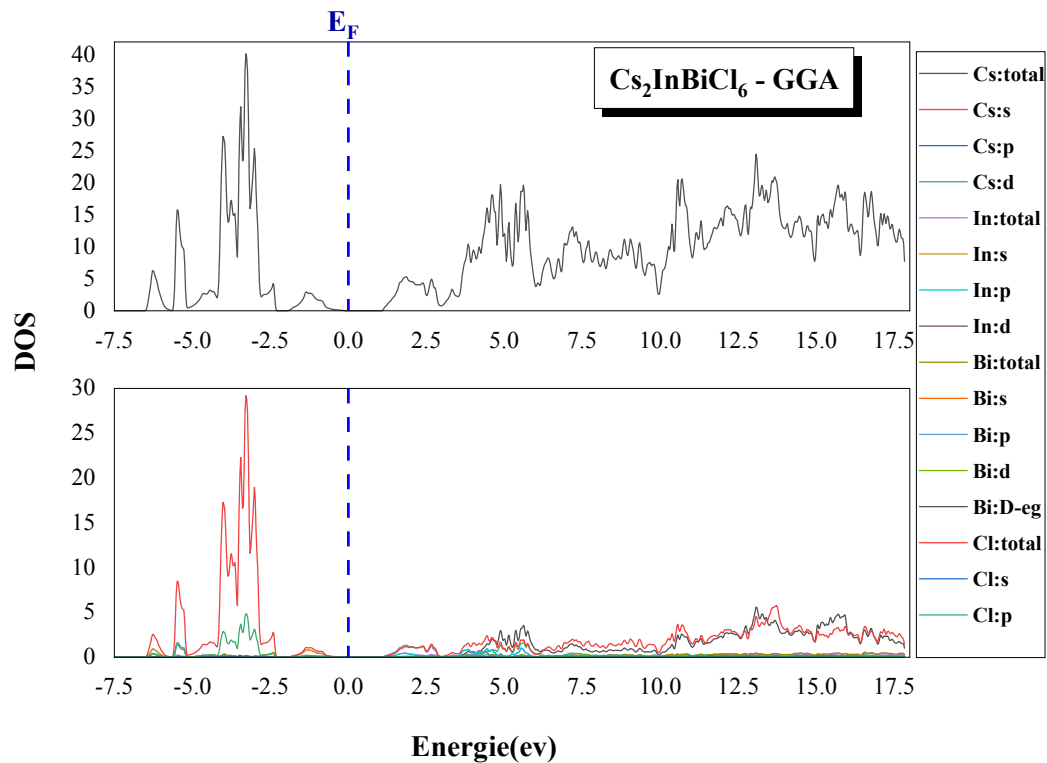


Figure III.7.a : La densité d'états électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ dans la structure pérovskite cubique en utilisant GGA.

À partir de l'approximation GGA :

- La première région VB1 est située entre -7.00 eV et -2.30 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (Cl) et la deuxième est faible de l'orbitale p de (In).
- La deuxième région VB2 est située entre -2.30 eV et 0. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (Bi) et la deuxième est de l'orbitales : p de (In) (faible) et p de (Cl).
- La troisième région CB est située entre 0 et 5.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale d de (Bi), et la deuxième est de l'orbitale p de (In).

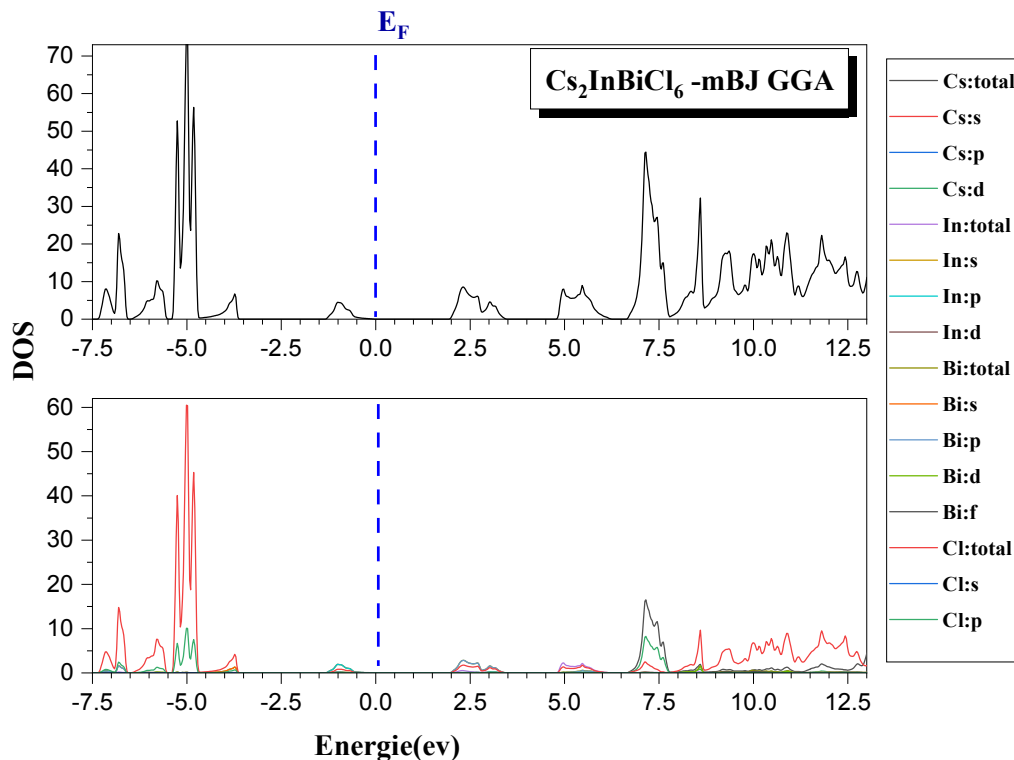


Figure III.7.b : La densité d'états électroniques du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ dans la structure pérovskite cubique en utilisant mBJ-GGA.

À partir de l'approximation mBJ-GGA :

- La première région est située entre -7.5 eV et -3.5 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale p de (**Cl**) et la deuxième est de l'orbitale p de (**In**).
- La deuxième région VB2 est située entre -2.5 eV et 0. On remarque qu'une forte participation l'orbitale p de (**Bi**), et la deuxième est faible de l'orbitale p de (**In**).
- La troisième région CB1 est située entre 0 et 4.00 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale p de (**Bi**), et la deuxième est de l'orbitale p de (**In**).
- La quatrième région CB2 est située entre 4.5 eV et 7.5 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale d de (**In**), et la deuxième est de l'orbitale f de (**Bi**).

À partir des **Figures III (6.7)** Les résultats obtenus par la densité d'états confirment les résultats obtenus par la structure de bandes pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$).

III.6. Les propriétés optiques du composé Cs₂InBiX₆ (X=Br, X=Cl) :

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière. 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 de ces matériaux [5].

Les propriétés optiques linéaires dans les solides peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement On a :

$$\epsilon_{XX}(\omega) = \epsilon_{YY}(\omega) = \epsilon_{ZZ}(\omega) = \epsilon_2(\omega) \tag{III.5}$$

$\epsilon_{XX}(\omega)$, $\epsilon_{YY}(\omega)$, $\epsilon_{ZZ}(\omega)$: sont les éléments diagonaux de la matrice diélectrique $\epsilon_{ij}(\omega)$, Tel que $\epsilon_2(\omega)$ est donné par [6] :

$$\text{Im}\epsilon(\omega) = \epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int | \langle i | M | j \rangle |^2 \times (f_i(1 - f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \tag{III.6}$$

Avec e et m sont la charge et la masse de l'électron, respectivement, ω est la fréquence du photon, M est l'opérateur du moment, $|i\rangle$ est la fonction d'onde correspondante à la valeur propre E_i et f_i est la distribution de Fermi pour l'état $|i\rangle$.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ peut être exprimée en fonction de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{III.7}$$

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ en utilisant les relations

suivantes :

$$\mathbf{n}(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2} \right]^{1/2} \tag{III.8}$$

$$\mathbf{k}(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 - \epsilon_1}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\epsilon|}{2}} \quad (\text{III.10})$$

$$\mathbf{R}(\omega) = \frac{(\mathbf{n}-1)^2 + \mathbf{k}^2}{(\mathbf{n}+1)^2 + \mathbf{k}^2} \quad (\text{III.11})$$

Les spectres optiques dépendent fortement du nombre de points \mathbf{k} . Dans ce calcul on utilise une maille dense de (20000) points- \mathbf{k} .

Toutes les propriétés optiques sont calculées en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA dans structure pérovskite cubique et structure pérovskite pour des énergies de photons allant jusqu'à 40 eV pour le Composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$).

III.6.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

La symétrie cubique donne naissance à un composante x .

La **Figure III.8** illustre la variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie dans chaque structure pérovskite cubique.

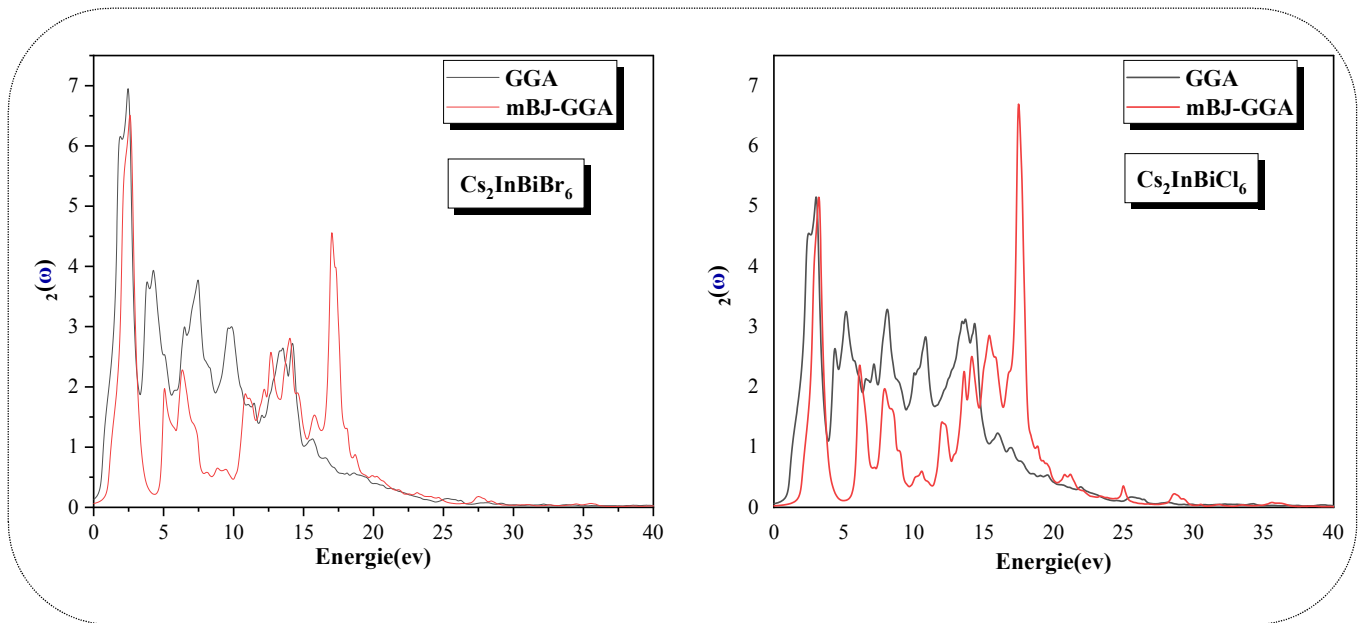


Figure III.8 : La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des pérovskites cubiques de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

- L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\epsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commencent à environ 0.25 eV, 0.82 eV pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement et 0.38 eV et 1.37 eV pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ avec les approximations GGA 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 ($\Gamma-\Gamma$) pour la structure cubique (C- $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$))

- D'après la **Figure III.8** : Le maximum de l'absorption pour les parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ du le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ dans la phase cubique est située à 2.46 eV pour GGA, et à environ 2.59 pour, mBJ-GGA.

- Par contre, on trouve que $\epsilon_2(\omega)$ de la phase cubique du composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ le pic principal est situé à 3.00 eV pour GGA, et à environ 17.51 eV pour, mBJ-GGA.

III.6.2. La partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction :

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig, présentée dans la **Figure III.9**. Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculés et résumés dans le **Tableau III.5**.

Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics) :

L'analyse de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$:

- Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$: le pic principal, d'amplitude 8,68, se situe à environ 1,62 eV pour GGA, et d'amplitude 6,65 à environ 1,89 eV pour mBJ-GGA dans le visible.
- Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$: nous avons détecté deux pics GGA situés à environ 2.19 eV, 4.18 eV puis trois pics mBJ-GGA situés à environ 2.76 eV, 5.95 eV et 17.29 eV dans l'UV proche et lointain.
- À partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\varepsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.
- La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies de 14.15 eV et 2.71 eV 3.35 eV ,14.17 eV pour $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA respectivement, de 14.17eV et 3.37 eV 3.73 eV ,17.53 eV pour $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA respectivement.
- Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, suivi d'un minimum, puis progresse lentement vers zéro à des énergies de 17,41 eV et 19,90 eV pour $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, et de 17.97 eV et 21.70 eV pour $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement.
- L'intensité de pic la plus élevée a été observée pour l'additif GGA dans les deux composés. De plus, la structure cubique présente un constant diélectrique statique. Penn a expliqué cet effet par l'équation suivante :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$$

où E_g et ω_p sont respectivement la bande interdite énergétique et la fréquence du plasma,

- La bande interdite dans la structure cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ est supérieure à celle de $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$. Cela signifie qu'un petit écart énergétique E_g donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.
- 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 $n(\omega)$ 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

- L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchiée 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 III.10** où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(\mathbf{0}) = \sqrt{\epsilon_1(\mathbf{0})}$ [7].

- Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excité-ioniques provoquent les pics de la bande interdite d'énergie. L'indice de réfraction $n(\mathbf{0})$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\epsilon_1(\mathbf{0})$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont légèrement anisotropes.

Structure	Composé	$\epsilon_1(\mathbf{0})$		$n(\mathbf{0})$	
		GGA	mBJ-GGA	GGA	mBJ-GGA
Cubique	$\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$	7.29	4.73	2.70	2.17
Autre calcul			4.65 [9]		2.10 [9]
Cubique	$\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$	5.29	3.35	2.30	1.83
Autre calcul			6.00 [9]		2.47 [8]

Tableau III.5. Les valeurs $\epsilon_1(\mathbf{0})$ et $n(\mathbf{0})$ des pérovskites cubiques de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

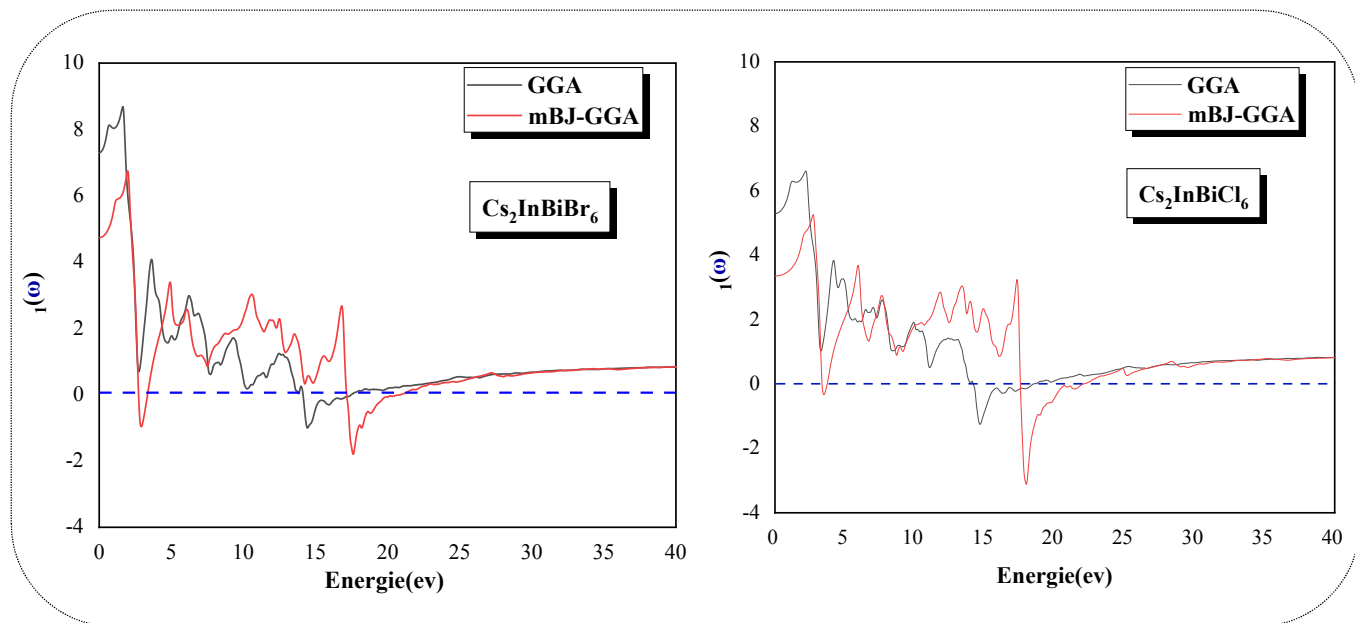


Figure III.9 : La partie réel $\epsilon_1(\omega)$ des pérovskites cubiques de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

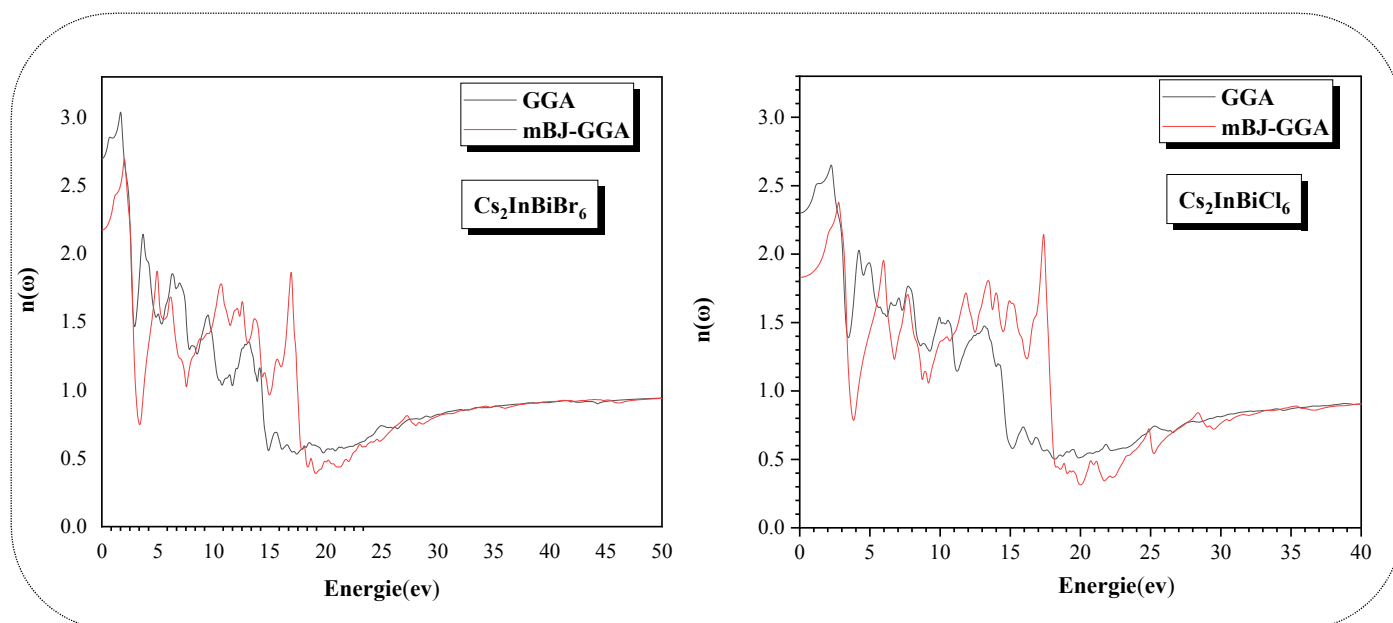


Figure III.10 : L'indice de réfraction des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

III.6.3. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$:

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la **Figure III.11**. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails.

✓ La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 2.59 eV et 2.76 eV pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, et aux énergies 14.51 eV et 17.78 eV pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique.

L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

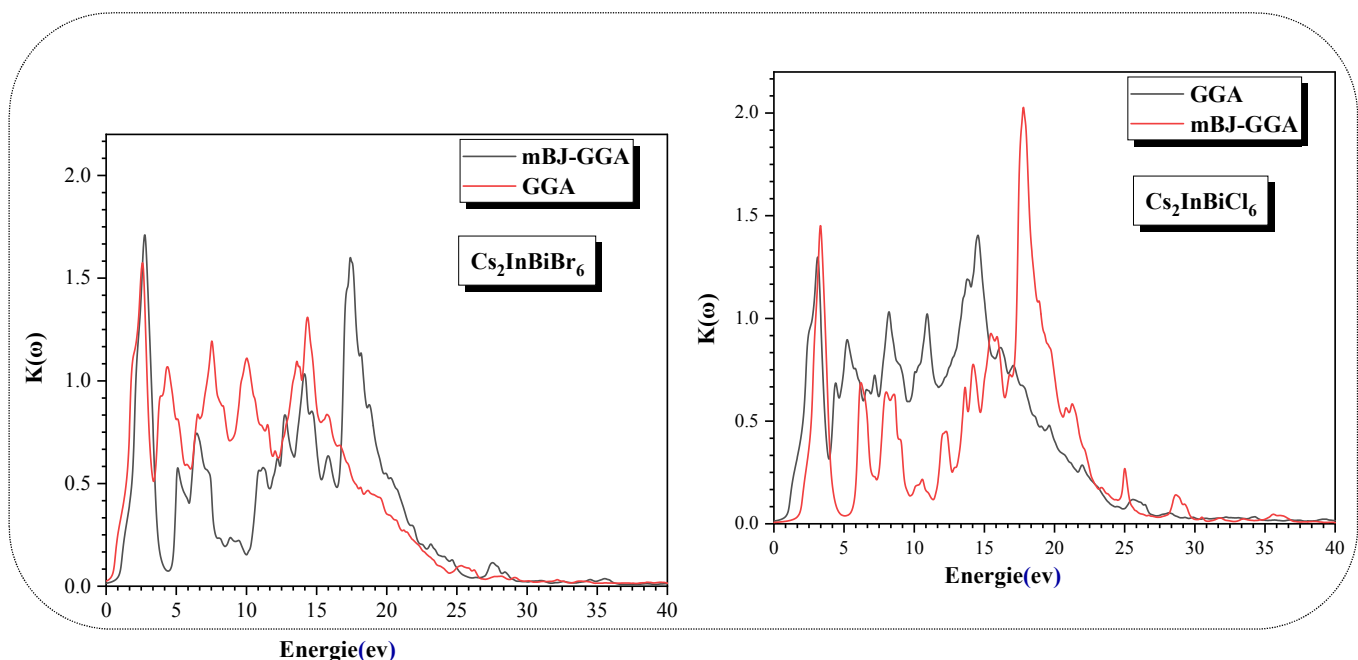


Figure III.11 : Le coefficient d'extinction des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

III.6.4. Réflectivité optique $R(\omega)$:

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchié à l'interface du solide. La **Figure III.12** représente le spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour des pérovskites et cubique de Cs_2InBiX_6 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

✓ La réflectivité maximale de $Cs_2InBiBr_6$ apparaît dans la structure cubique à 14.70 eV pour GGA, et à 17.70 eV pour mBJ-GGA. On trouve que $R(\omega)$ pour le composé $Cs_2InBiCl_6$ montre une structures unique et dominante située à 14.70 eV avec GGA, et à environ 18.10eV avec mBJ- GGA

Les valeurs de réflectivité optique $R(0)$ sont calculées et données dans le **Tableau III.6** .

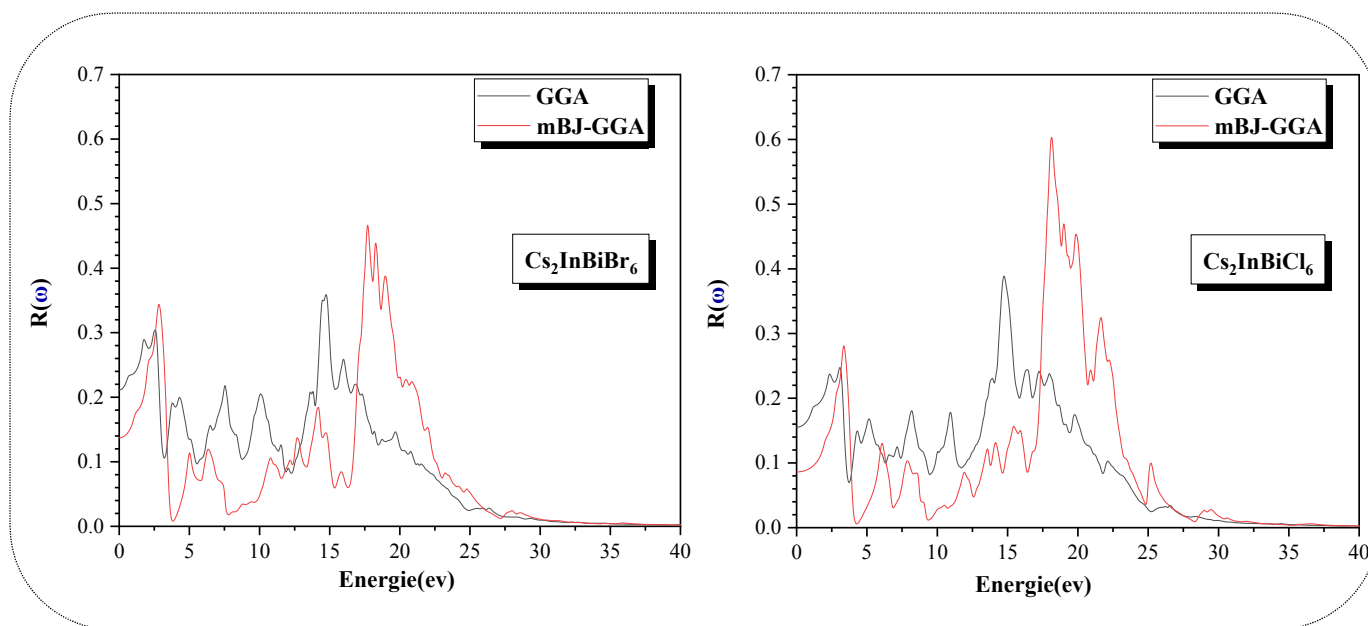


Figure III.12 : La réflectivité optique des pérovskites cubiques de Cs_2InBiX_6 ($X=Br, X=Cl$), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

Structure	Composé	R (0)		
			GGA	mBJ-GGA
Cubique	$Cs_2InBiBr_6$	R_{XX}	21.8%	13.8%
	$Cs_2InBiCl_6$	R_{XX}	14.7%	9.30 %

Tableau III.6. Les valeurs $R(0)$ des pérovskites cubiques de Cs_2InBiX_6 ($X=Br, X=Cl$), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

III.6.5. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$:

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

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) \tag{III.13}$$

Cela peut aussi être écrit comme sui

$$L(\omega) = \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \right) \tag{III.14}$$

Comme le montre la figure (III.13), le spectre de perte d'énergie dans la structure cubique montre des valeurs significatives dans la région d'énergie :

- Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ comprise entre 14.71 eV et 21.40 eV avec la GGA et 18.81 eV et 21.83 eV avec mBJ-GGA. Le pic intense est observé a une énergie de 19.79 eV avec la GGA et 21.34 eV avec mBJ-GGA
- Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ 14.71 eV et 21.34 eV pour GGA et 18.51 et 22.71 eV avec mBJ-GGA. Le pic intense est observé à une énergie de 20.15 eV avec la GGA et 22.46 eV avec mBJ-GGA.

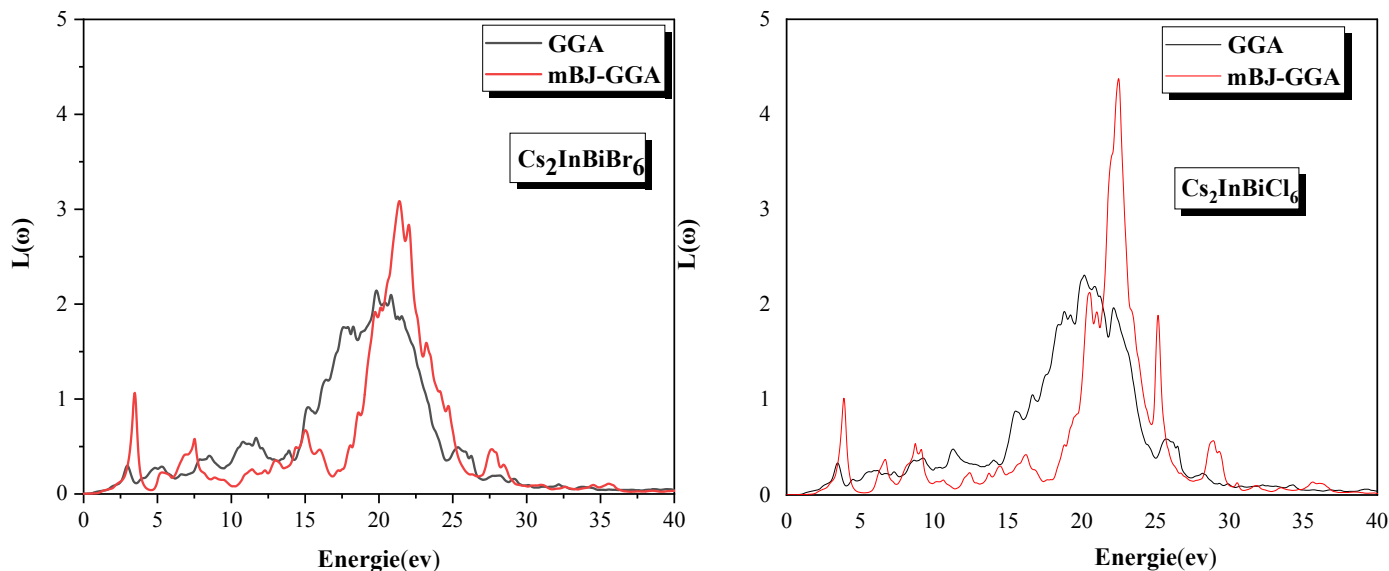


Figure III.13 : La fonction de perte d'énergie des pérovskites cubique du $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

III.6.6. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$:

L'évolution des coefficients d'absorption, obtenus par mBJ-GGA et GGA dans la gamme d'énergie 0 à 40 eV sont reportés sur **Figure III.14** pour $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ dans la structure cubique.

- ✓ Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4cm^{-1}) et augmente rapidement.
- Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ le pic fort est observé à 14.32 eV (GGA) et 17.40 eV (mBJ- GGA).
- Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ le pic fort est observé à 14.51 eV (GGA) et 17.80 eV (mBJ-GGA).

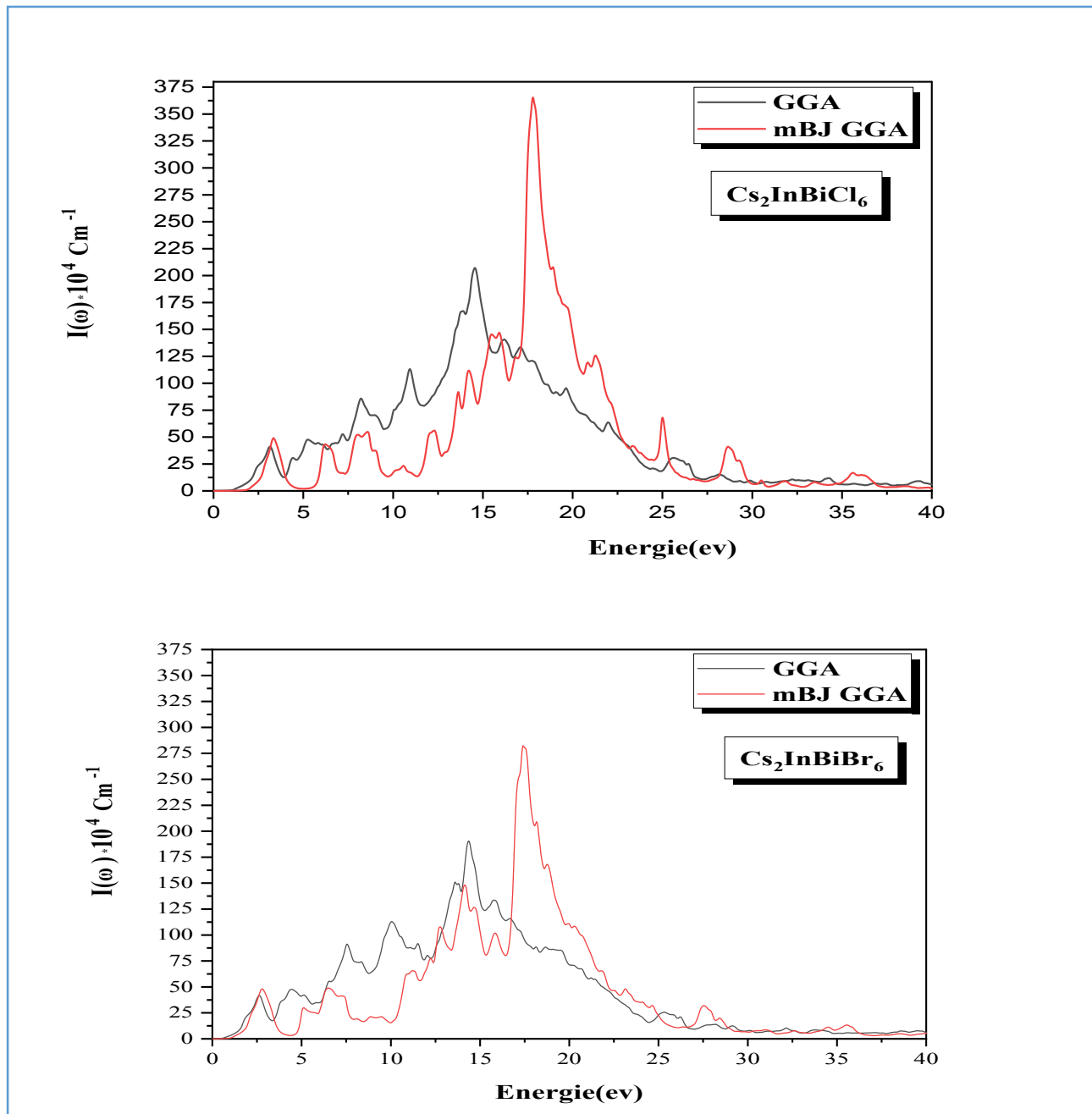


Figure III.14 : Le coefficient d'absorption des pérovskites cubique de $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ (X=Br, X=Cl), obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

Références :

- [1] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.* 29, 165, 2004.
- [2] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244, 1944.
- [3] https://www.researchgate.net/publication/350124116_Optoelectronic_and_elastic_properties_of_metal_halides_double_perovskites_Cs2InBiX6_X_F_Cl_Br_I
- [4] https://www.researchgate.net/publication/350124116_Optoelectronic_and_elastic_properties_of_metal_halides_double_perovskites_Cs2InBiX6_X_F_Cl_Br_I
- [5] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555, 1928.
- [6] M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. auluck, *Phys. Rev. B* 23, 16974 1993.
- [7] Derardja Rahma, Mekideche Chaima Mémoire de Master , Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2022).
- [8] <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1112892>
- [9] <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1112889>



Conclusion générale



Conclusion générale

Notre travail a porté sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$).

Pour réaliser ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code (Wien2K) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), et l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) pour le potentiel d'échange et de corrélation dans le calcul des propriétés structurelles et électroniques dans structure cubique .

Par contre pour l'étude des propriétés optiques à l'équilibre, on s'est contenté d'utiliser seulement les deux approximations (GGA, mBJ) et du fait que le choix de l'approximation n'influe pas sur résultats

- Nos résultats concernant les propriétés structurelles telles que Les paramètres de maille (a,b,c) sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- Nous avons constaté que composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ est plus stable
- La structure de bande calculée pour le Composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$) indique la présence des gaps direct ($\Gamma-\Gamma$).
 - ✓ Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ la valeur obtenue dans l'approximation mBJ-GGA est mieux que les autres approximations, le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g = 1.064$ eV.
 - ✓ Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ la valeur obtenue dans l'approximation mBJ-GGA est mieux que les autres approximations, le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g = 1.979$ eV.
 - ✓ L'approximation mBJ apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA.
- Pour les densités d'états totales et partielles (DOS) de composé $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($X=\text{Br}$, $X=\text{Cl}$), nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque structure.

Conclusion générale

➤ Les propriétés optiques :

✓ Le maximum de l'absorption pour les parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ du composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ de la phase cubique est situé à 14.40 eV pour GGA, et à environ 17.40 eV pour mBJ-GGA.

On trouve que $\varepsilon_2(\omega)$ de la phase cubique du $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ le pic principal est situé à 14.51 eV pour GGA, et à environ 17.80 eV pour mBJ-GGA.

✓ La structure cubique présente un constant diélectrique statique.

✓ La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 2.59 eV et 2.76 eV pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, et aux énergies 14.51 eV et 17.78 eV pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique.

✓ La réflectivité maximale de $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ apparaît dans la structure cubique à 14.70 eV pour GGA, et à 17.70 eV pour mBJ-GGA. On trouve que $R(\omega)$ pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ montre une structures unique et dominante située à 14.70 eV avec GGA, et à environ 18.10eV avec mBJ-GGA

✓ Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiBr}_6$ le pic fort est observé à 14.32 eV (GGA) et 17.40 eV (mBJ-GGA) et pour le composé $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ le pic fort est observé à 14.51 eV (GGA) et 17.80 eV (mBJ-GGA).

➤ à partir de tous ces résultats, il est évident que les composés semi-conducteurs de types halogène double pérovskite étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les caractéristiques physiques (structurelles, électroniques et optiques) du nouveau composé double halogène de perovskite semi-conducteur $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$). La méthode des ondes planes linéaires augmenté (FP-LAW) a été utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K en utilisant environ plusieurs méthodes, y compris l'approximation de densité locale (LDA), l'approximation GGA et l'approximation Tran-Blaha (TB-mBJ). Les résultats obtenus pour $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) pour les propriétés étudiées dans la phase cubique correspondent aux valeurs de référence.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, les résultats ont montré que le composé étudié avait un abscisse énergétique direct, et nous avons également étudié les propriétés photovoltaïques représenté par des facteurs de réflexion, des facteurs d'absorption ainsi que la présomption de réfraction.

Avec les résultats des propriétés électroniques et photovoltaïques, ce composé de pérovskite est un futur candidat en tant que meilleur matériau dans les applications de cellules photovoltaïques et optoélectroniques.

Mots clés : pérovskite, DFT, cellules Photovoltaïque, cellules optoélectroniques

Abstract

The aim of this work is to study the physical (structural, electronic, and optical) characteristics of the new semiconducting perovskite double halogen compound $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$). The augmented linear plane wave (FP-LAW) method was used within the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2K code using several methods, including the local density approximation (LDA), the GGA approximation, and the Tran-Blaha approximation (TB-mBJ). The results obtained for $\text{Cs}_2\text{InBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Cl}$) for the studied properties in the cubic phase correspond to the reference values.

Regarding the electronic properties, the results showed that the studied compound has a direct energy barrier, and we also studied the photovoltaic properties represented by reflection factors, absorption factors, and the presumption of refraction.

Based on the results of its electronic and photovoltaic properties, this perovskite compound is a potential future candidate as a better material for photovoltaic and optoelectronic cell applications.

Keywords: perovskite, DFT, photovoltaic cells, optoelectronic cells

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الفيزيائية (البنوية، والإلكترونية، والبصرية) لمركب الهالوجين المزدوج الجديد شبه المُستدعي للبيروفسكايت Cs_2InBiX_6 ($X=Br, X=Cl$) استُخدمت طريقة الموجة المستوية الخطية المُعززة (FP-LAW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المُطبقة في كود Wien2K باستخدام عدة طرق تقريبًا، بما في ذلك تقريب الكثافة المحلية (LDA) ، وتقريب GGA، وتقريب Tran-Blaha (TB-mBJ).

تتوافق النتائج المُحصَل عليها لمركب Cs_2InBiX_6 ($X=Br, X=Cl$) للخصائص المدروسة في الطور المكعب مع القيم المرجعية. أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية، فقد أظهرت النتائج أن المركب المدروس يمتلك حاجز طاقة مباشر، كما درسنا الخصائص الكهروضوئية المُتمثلة بعوامل الانعكاس، وعوامل الامتصاص، وافترض الانكسار.

بفضل نتائج الخواص الإلكترونية والضوئية، يُعدّ مركب البيروفسكايت هذا مرشحًا مستقبليًا ليكون مادةً أفضل في تطبيقات الخلايا الكهروضوئية والبصرية الإلكترونية.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، تحويل فورييه المنفصل (DFT) ، الخلايا الكهروضوئية، الخلايا البصرية الإلكترونية.