

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

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

N° :



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : MICROELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: KADIRI Fatiha

MAKHLOUF Donya

Intitulé

Prédiction ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et optiques des composés
fluoro-pérovskites ABF₃

Soutenu devant le jury composé de :

BENGUESMIA Hani	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
KETFI Mohammed Elamin	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
GHELLAB Torkia	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 / 2023

Remerciements

On remercie ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le Courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Avant tout, je tiens à remercier chaleureusement l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila.

On tient à exprimer mes vifs remerciements à mon promoteur monsieur **KETFI Mohammed Elamin** de l'université de M'sila, pour son entière disposition, et ses judicieux conseils, sa patience et sa gentillesse, mais surtout pour son esprit paternel.

Nos sentiments de profonde gratitude vont à mes professeurs qui tout au long des années d'études nous ont transmis leur savoir sans réserve.

Nos remerciements s'adressent également à tous les membres du jury BENGUASMIA HANI et GHALEB TORKIYA pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tous ceux et celles qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de la présente mémoire.

Finalement, on tient à remercier tous nos amis et collègues pour leur soutien moral tout au long de cette préparation.

إهداء

يا رب لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك تباركت يا رب وتعاليت علمتنا إنك أنت العليم الحكيم ' ونصلى ونسلم على خير ' سبحانه لا علم لنا إلى ما نبي أرسل للعالمين سيدنا محمد عليه أزكى الصلاة وأفضل تسليم وعلى آله وصحبه الطاهرين

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان العظيم والتقدير إلى أستاذي المشرف الدكتور كتفي محمد الأمين لما منحه لي من وقت وجهد وتوجيه وإرشاد وتشجيع وكذلك أتقدم بجزيل الشكر إلى أساتذتي الكرام وكل من ساهم في تعليمي وأتقدم بجزيل الشكر إلى الدكتور هاني بن قاسمية.

أهدي ثمرة جهدي المتواضع إلى من وهبوني الحياة والأمل والنشأة على الشغف والاطلاع والمعرفة ومن علموني ان ارتقي سلم الحياة بحكمة وصبر برا وإحسانا إلى من وضع المولى عز وجل الجنة تحت أقدامها ووقرها في كتابه العزيز أُمي الحبيبة والى صاحب السيرة العطرة والوجه الطيب والأفعال الحسنة الذي لم ييخل عليا طيلة حياتي أبي الغالي ومن كانوا عوناً لي أخي وأخواتي

اشتقت لوردة جميلة رحلت ولا يزال عطرها يفوح في قلبي وقصة رحيلها موجعة رحم الله ثراها وجعل مثواها الجنان أختي حبيبتي (قديري حنان)

واهدي هذا العمل تعبيراً مني عن خالص شكري لما قدمه لي طوال فترة دراستي من دعم معنوي ومادي فكان نعم الزوج والصديق (طالب ياسين)

وكذلك ابنتي الغالية وسكر الحياة وحلاوتها وفلذة كبدي وقرة عيني يا فرحي وسعادتي يا من عوضني بك الله حفظك ورعاك وأطال في عمرك (طالب حنان)

وأقدم بجزيل الشكر لعمتي الغالية لصفر فاطمة وابنتها جويده وخالتي الحنونة ماضي كلثوم وجدتي العزيزة حفظها الله ورعاها وأطال في عمرها وعائلة زوجي وأعمامي وعماتي وأخوالي وخالاتي

إلى كل من كان له أثر على حياتي وكل من أحبهم قلبي ونسيهم قلبي
فتيحة قديري

Résumé

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du fluor-pérovskite **RbGeF₃** en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (**DFT**) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (**FP-LAPW**). L'approximation (**TB-MBJ**) de Walter Cohen a été utilisée pour les calculs de structure de bande, **DOS** et optiques. Ainsi que la fonction diélectrique est calculées pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés électroniques et optiques révèlent que ces alliages sont très utiles pour des applications en photonique, optoélectronique.

Mots Clés : ABF₃, FP-LAPW, DFT, propriétés électronique, Pérovskite, Wien2k.

Abstract

In this work, we investigated the structural, electronic and optical properties of fluorine-perovskite **RbGeF₃** using density functional theory (**DFT**) based on linear augmented plane wave (**FP-LAPW**) method. Walter Cohen's (**TB-MBJ**) approximation was used for band structure, DOS and optical calculations. As well as the dielectric function is calculated to study the optical properties. The electronic and optical properties reveal that these alloys are very useful for applications in photonics, optoelectronics.

Keywords: ABF₃, FP-LAPW, DFT, electronic properties, Perovskite, Wien2k.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بفحص الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لفلور بيروفسكايت **RbGeF₃** باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (**DFT**) بناءً على طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (**FP-LAPW**) تم استخدام تقريب والتر كوهين (**TB-MBJ**) لهيكل النطاق وحسابات **DOS** والحسابات البصرية. وكذلك يتم حساب وظيفة العزل الكهربائي لدراسة الخواص البصرية. تكشف الخصائص الإلكترونية والبصرية أن هذه السبائك مفيدة جدًا للتطبيقات في الضوئيات والإلكترونيات الضوئية.

الكلمات الرئيسية: ABF₃ ، FP-LAPW ، DFT ، الخصائص الإلكترونية ، Perovskite ، Wien2k.

SOMMAIRE

Résumé	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1
Chapitre I : Physique des cellules photovoltaïque	
I- Introduction	6
I -2 Principe de conversion Photovoltaïque	6
I-3 L'effet photovoltaïque.....	6
I-4 L'énergie solaire	8
I-4-1 Soleil	8
I-4-2 Structure.....	8
I-4-3 Rayonnement solaire	8
I-5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	10
I-5-1 D'efférents mâtereaux développés pour cellule a couche mince	11
I-5-1-1 D'efférents d'une couche mince.....	11
I-5-1-2 Application des couches minces.....	11
I-5-2 Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques.....	12
I-5-2-1 La filière silicium.....	13
I-5-2-2 Le silicium monocristallin.....	14
I-5-2-3 Le silicium multierestallin	14
I-5-2-4 La filière couches minces	14
I-5-3 Le silicium amorphe.....	14
I-5-3-1 La techologie du silicium amorphe.....	15
I-5-4 Le tellurure de cadmium (CdTe).....	16
I-5-5 Le disélénium de cuivre et indium (CIS ou CIGS).....	17
I-6 La filière Pérovskite ABX_3	18
I-6-1 Propriétés générales des composés fuloro-pérovskites	19
I-7 Générations du photovoltaïque	22

I-7-1-1 1ère Génération	22
I-7-1-2 2ème Génération.....	22
I-7-1-3 3ème Génération.....	23
I-8 Conclusion	24
Références bibliographiques	24

Chapitre II : Méthodes et outils de simulations

II-1 Introduction.....	25
II-2 Equation de schrodinger.....	25
II-3 Approximation de Born-Oppenheimer	26
II-3-1 Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien I-1 ?.....	26
II-4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II-5 Théorèmes de Hohenberg-kohn :.....	27
II-5-1 Premier théorème de Hohenberg et kohn	27
II-5-2 Deuxième théorème de Hohenberg et kohn	27
II-6 Les équations de kohn-Sham	28
II-7 L'approximation de la densité (LDA).....	29
II-8 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
II-9 L'approximation de Becke et Johnson modifié (MbJ).....	30
II-10 La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW).....	31
II-10-1 Ondes planes augmentées APW.....	31
II-10-2 Principe de la méthode (LAPW) et (FP-LAPW).....	32
II-11 WIEN2K.....	33
II-11-a Structure du code Wien2k.....	35
II-12 Conclusion.....	36
Références bibliographiques du Chapitre II	37

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1 Introduction.....	39
III-2 Détails de calcul.....	39
III-3 Propriétés Structurales.....	41
III-4 Propriétés électroniques.....	44

III-4-1 Structure de bandes	44
III-4-2 Les densités d'états totale et partiels (DOS).....	45
III-5 Propriétés optiques	46
III-5-1 Fonction diélectrique	46
III-5-2 Coefficient d'absorption.....	48
III-5-3 La conductivité optique	49
III-6 Conclusion	50
Références bibliographiques du Chapitre III	51
Conclusion Générale.....	53

Liste des figures

Figure I-1- Génération de paire électron-trou.....	6
Figure I-2- Principe de l'effet photovoltaïque.....	7
Figure I-3- Spectre solaire.....	9
Figure I-4- Différentes constantes d'illumination.....	9
Figure I-5- Spectres d'irradiation selon le nombre d'air masse du rayonnement solaire (AM0, AM1 et AM1.5).....	10
Figure I-6- Parts de marché des différentes technologies solaires.....	13
Figure I-7- Cellules du silicium monocristallin et multicristallin.....	13
Figure I-8- Cellules du silicium amorphe en couche mince.....	15
Figure I-9- Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe.....	16
Figure I-10- Cellule au tellure de cadmium en couche mince.....	17
Figure I-11- Cellule CIS en couche mince.....	17
Figure I-12- Cellule CIGS en couche mince.....	18
Figure I-13- Modèle de structure d'une pérovskite idéale.....	19
Figure I-14- Maille élémentaire de la Structure pérovskite ABX ₃	20
Figure I-15- Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite Idéale.....	21
Figure II-1- Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les Eq. de Kohn-Sham.....	29
Figure II-2- Partition de l'espace selon la méthode APW.....	31
Figure II-3- Structure du code Wien2k.....	36
Figure III-1- La structure cristalline cubique du composé fluoro-pérovskite.....	41
Figure III-2- L'énergie totale en fonction du volume pour RbGeF ₃ par l'approximation GGA.....	42
Figure III-3- La structure de bande du composé RbGeF ₃ calculé par l'approximation GGA.....	44
Figure III-4- Densité d'état total et partiel composé RbGeF ₃	45
Figure III-5- La fonction diélectrique du RbGeF ₃ en utilisant TB-MBJ.....	47
Figure III-6 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du RbGeF ₃ utilisant L'approximation TB-MBJ	48
Figure III-7 La conductivité optique du RbGeF ₃ en utilisant le schéma De Becke-Johnson modifié (TB-MBJ).....	49

Liste des tableaux

<i>Tableau I-1 : Cellules solaires de 1 ère génération</i>	<i>22</i>
<i>Tableau I-2 : Exemples de cellules solaires de 2ème génération.....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau I-3 : Exemples de cellules solaires de 3ème génération.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau III-1 : Les valeurs de $RMT_{minKmax}$, K-points, RMT de $RbGeF_3$ dans la phase fluor-pérovskite.....</i>	<i>40</i>
<i>Tableau III-2 : Le paramètre de maille $a_0(A^\circ)$, module de Compressibilité B et sa dérivée $B'(GPa)$, pour le composé $RbGeF_3$ comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.....</i>	<i>43</i>

INTRODUCTION GENERALE

La pérovskite est un minéral brun, jaune ou noir grisâtre avec un oxyde de calcium et de titane et contenant parfois des éléments de terres rares. Il a été découvert pour la première fois dans la montagne de l'Oural en Russie par Gustav Rose en 1839 et porte le nom du minéralogiste russe L.A. Perovski. La formule chimique générale des composés pérovskites est représentée par ABX_3 , où A et B sont deux cations et X est un anion qui se lie aux deux. Le matériau pérovskite présente de nombreuses propriétés intéressantes du point de vue théorique et applicatif. La magnéto-résistance colossale, la ferroélectricité, la supraconductivité, l'ordre de charge, le transport dépendant du spin, la haute thermopuissance et les propriétés de transport sont des caractéristiques couramment observées. Ces composés sont utilisés comme capteurs et électrodes catalytiques dans certains types de piles à combustible et sont candidats pour les dispositifs de mémoire et les applications de spintronique (Piskunov et al., 2004). Les matériaux ferroélectriques et apparentés, de formule chimique ABO_3 , ont fait l'objet de nombreuses recherches, à la fois en raison de leur importance technique et de leur intérêt fondamental pour les sciences physiques et des matériaux. La structure idéale est une pérovskite cubique, où les cations A et B sont disposés sur un simple réseau cubique, et les ions O se trouvent sur les centres des faces les plus proches des cations B. Le titanate de baryum ($BaTiO_3$) est l'un des oxydes ferroélectriques les plus importants utilisés dans les applications électroniques. Il a été largement utilisé dans actionneurs électromécaniques et dans les applications de capteurs, en tant que composant majeur des diélectriques de condensateurs céramiques et dans les dispositifs photogalvaniques (Bagayoko et al., 1998, Gardana M., 1965 et Mara et al., 1954). C'est également un matériau photo-réfractif important utilisé pour des applications de correction de distorsion et en combinaison avec la puissance laser.

De nombreux types de cristaux de pérovskite sont abondants sur Terre comme les fluoropérovskites (ABF_3), les oxydes-pérovskite (ABO_3) et les nitrures-pérovskite (A_3BN). L'attention s'est portée sur les propriétés électroniques et optiques des fluoropérovskites en raison de leur importance dans les applications technologiques des lentilles et de l'industrie des semi-conducteurs. Le composé de pérovskite cubique est préférable pour les matériaux de lentille car il n'a pas de biréfringence qui rend la conception des lentilles difficile. La structure des fluoropérovskites, ABF_3 , est l'une des structures communes de la pérovskite. Les éléments A et B sont respectivement les métaux alcalins (Li-Cs) et les métaux alcalino-terreux (Be-Ba).

La ferroélectricité existe également dans les matériaux qui ne contiennent pas d'oxygène mais avec une gamme particulièrement étendue de fluor dans les polymères (Lovinger, 1983) et les céramiques dans de nombreuses classes de cristaux (Scott et al., 2012). Sans surprise étant donné la faible polarisabilité des liaisons avec le fluor, les mécanismes de la ferroélectricité dans les ferroélectriques à base de fluor sont distincts de ceux des oxydes, allant de moléculaires dans les céramiques (Ederer et al., 2006). Ces alternatives Les mécanismes sont particulièrement intéressants car, là encore contrairement aux oxydes, ils ne sont pas contre-indiqués par les électrons des métaux de transition d, et permettent ainsi simultanément la ferroélectricité et le magnétisme.

Les pérovskites aux halogénures sont récemment apparues comme des matériaux prometteurs pour les cellules solaires à faible coût et à haut rendement. L'efficacité des cellules solaires à base de fluoropérovskite X a augmenté rapidement de 3,8% en 2009 à 19,3% en 2014, en utilisant l'architecture à couches minces à l'état solide et les structures de cellules d'ingénierie avec des pérovskites à halogénures mixtes. L'émergence des cellules solaires en pérovskite a révolutionné le domaine non seulement en raison de leur efficacité rapidement accrue, mais également de la flexibilité de la croissance des matériaux et de l'architecture. Les performances supérieures des cellules solaires X fluoropérovskite suggèrent que les matériaux pérovskites possèdent des propriétés intrinsèquement uniques propriétés. Salehi et al. (2004) ont étudié les structures électroniques et la densité d'états (DOS) dans le cristal paraélectrique BaTiO₃ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées à potentiel linéarisé (FPLAPW). dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette méthode, les potentiels d'échange sont calculés à l'aide de l'approximation généralisée du gradient (GGA). Ils ont trouvé que les bandes d'énergie électronique et la densité d'états pour BaTiO₃ étaient en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

Depuis fin 2012, les halogénures organiques et inorganiques à structure pérovskite ont fortement attiré l'attention de la communauté photovoltaïque lorsque des rendements proches de 10% ont été atteints pour la première fois dans des cellules à l'état solide (Lee et al., 2012). Les excellentes propriétés et les possibilités de dispositifs innovants dans les halogénures organométalliques et métalliques à structure pérovskite ont entraîné une augmentation frénétique des publications faisant état de rendements élevés (Ball et al., 2013). Récemment, des cellules solaires efficaces à 15 % ont été signalées avec des efficacités cibles de CH₃NH₃PbI₃ de 20 % identifiées comme une solution réalisable objectif (Parc, 2013). Il est donc

pertinent d'évaluer le potentiel et d'analyser les perspectives de cette technologie passionnante qui a galvanisé la communauté de la recherche photovoltaïque.

Halogénures métalliques organiques/inorganiques comme absorbeurs de lumière bien que ces classes de matériaux aient été largement étudiées pendant des décennies (Moller, 1958), mais ce n'est que récemment qu'ils ont été introduits dans les cellules solaires.

L'existence et l'origine de l'instabilité ferroélectrique dans les fluoro-perovskites ABF₃ ont été étudiées et ont constaté que de nombreuses fluoro-perovskites ont une instabilité ferroélectrique dans leur structure cubique symétrique élevée, identique à celle des pérovskites oxydes (Garcia-Castro et al., 2013). Ils n'ont trouvé aucune sensibilité à la pression et à la déformation dans ABF₃, contrairement aux pérovskites oxydes.

Babou et al. (2015) ont étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés de type pérovskite cubique KCaF₃ et RbCaF₃ en utilisant la méthode FP-LAPW. Ils ont observé les effets d'échange-corrélation à travers les potentiels d'échange LDA et GGA. Les propriétés structurales calculées telles que la constante de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée de pression sont en bon accord avec les données disponibles. Ils ont trouvé une large bande lacunes de transition indirecte de type dans ces composés, qui sont en accord avec les valeurs expérimentales. Ces composés se trouvent élastiquement anisotropes et ductiles à partir des observations de propriétés.

Syrotyuk et al. (2015) ont étudié les spectres de bande d'énergie électronique des pérovskites RbMF₃ cubiques (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba) dans le cadre de l'approche des ondes augmentées par projecteur (PAW) au moyen du code ABINIT. De cette étude, ils ont obtenu de bons résultats sur les bandes d'énergie des électrons dans le LDA. Moubark et al. (2012) ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de fluoropérovskite BaXF₃ (X = Li, Na, K et Rb) en utilisant le plein potentiel méthode FP-LAPW telle qu'implémentée dans le code Wien2k. Ils ont utilisé l'approximation généralisée du gradient comme potentiel d'échange-corrélation. Leurs calculs montrent que ces composés ont une bande interdite d'énergie directe. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité sont calculés. Toutes les structures de la réponse optique sont décalées vers des énergies plus basses en passant de Li à Rb.

Murtaza et al. (2013) ont étudié la nature de la liaison ainsi que les propriétés structurales, électroniques, chimiques et optiques de MCaF₃ (M = K, Rb, Cs) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel hautement précise dans

l'approximation généralisée du gradient (GGA) . Ils ont découvert que la constante de réseau et le module de masse augmentent avec le changement de cation (M) de K à Cs dans MCaF_3 . De l'étude des structures de bande, ils ont trouvé de larges bandes interdites et des transitions indirectes pour KCaF_3 et RbCaF_3 , tandis que les bandes interdites de CsCaF_3 sont des transitions larges et directes. À partir de l'étude des spectres optiques du composé MCaF_3 , ils ont trouvé les limites de fréquence nulle de la partie réelle de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité augmentent de K à Cs.

Dans ce mémoire, nous rapportons l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de la fluoro perovskite ABF_3 en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel auto-cohérente (FPLAPW) sur la base de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les combinaisons de l'alcali les métaux ou métaux alcalino-terreux A et les métaux de transition B sont tels que $A = \text{Rb}$; $B = \text{Ge}$. La propriété électronique de tout système dépend fortement de sa structure cristalline, donc pour étudier la structure du cristal de pérovskites cubiques, nous avons calculé les paramètres de réseau correspondant à son énergie d'équilibre et à ses déformations volumiques. Les propriétés électroniques étudiées dans cette thèse concernent le calcul des structures de bandes d'énergie suivies de densité d'états (DOS). La propriété optique est étudiée par des calculs de la fonction diélectrique complexe isotrope dépendant de la fréquence, de l'indice de réfraction, de la réflectivité et des spectres de perte d'énergie suivis de la conductivité optique du cristal en fonction de l'énergie photonique du rayonnement incident. Les spectres optiques calculés sont corrélés avec les structures de bande d'énergie calculées. Les fonctionnelles potentielles corrélationnelles sont calculées pour tous les systèmes en utilisant les méthodes GGA et mBJ.

Les chapitres de cette mémoire sont organisés comme suit :

Le premier chapitre, nous rappelons des généralités sur la source fondamentale de l'énergie photovoltaïque ; le soleil, son pouvoir énergétique et les propriétés de son rayonnement puis nous décrivons l'élément convertisseur ; la cellule solaire. Nous abordons sa structure, sa caractéristique électrique, son circuit électrique équivalent, les paramètres photovoltaïques, le mécanisme de la conversion photovoltaïque. Ainsi que quelques généralités sur les matériaux pérovskites en tant que semi-conducteurs.

Au chapitre 2, nous décrivons la théorie et la méthodologie utilisées dans notre calcul. Nous présenterons un aperçu de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), du modèle FP-LAPW utilisant les méthodes GGA ainsi que TB-MBJ.

Dans le chapitre 3, nous discutons des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite de type ABF₃ avec les métaux alcalins A comme Rb ; et le métal alcalino-terreux B sous forme de Ge.

Finalement la partie conclusive du mémoire où nous résumons les résultats obtenus dans le cas d'ABF₃. Elle est suivie de références.

Références

- [1]D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994)
- [2]O. K. Andersen, Phys. Rev. B :Condens. Matter, 12, 3060, (1975).
- [3]W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [5]T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [6]Z. Lazarević, C. Jovalekic, M. Gilic, V. Ivanovski, A. Umićević, D. Sekulić & N. Romčević (2017). Yttrium orthoferrite powder obtained by the mechanochemical synthesis. *Science of Sintering*, 49(3), 277-284.
- [7]M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov & A. Naydenov (2013). Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO₃ and LaFeO₃ catalysts. *Chemical engineering journal*, 231, 236-244.

I. Introduction

Ce chapitre fait le point sur l'énergie photovoltaïque. Dans un premier temps, nous y abordons le principe et l'effet photovoltaïque, les différents types de filières des cellules photovoltaïques. Nous décrivons la structure des cellules photovoltaïques organiques, les processus physiques de la conversion photovoltaïque dans ces cellules et leurs performances. En suite rappels sur les différentes filières photovoltaïques en couches minces telles que le silicium en couche mince, Le chapitre se termine par un rappel décrivant les différentes propriétés générales des composés chalcopyrites et les générations des cellules photovoltaïques.

I.2 Principe de la conversion Photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. L'élément de base dans cette conversion est la cellule solaire.

I-3 L'effet photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque est obtenue en exposant à la lumière un capteur appelé cellule solaire ou photopile. Il s'agit d'un phénomène physique dit "effet photovoltaïque". La découverte de ce dernier est attribuée à Antoine Becquerel en 1839. Le principe repose sur l'interaction lumière-matière dans les semi-conducteurs. En effet, lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Si ces paires électron-trou ne sont pas séparées, leur recombinaison se fait très rapidement en libérant un phonon, selon l'énergie absorbée, et un photon [1].

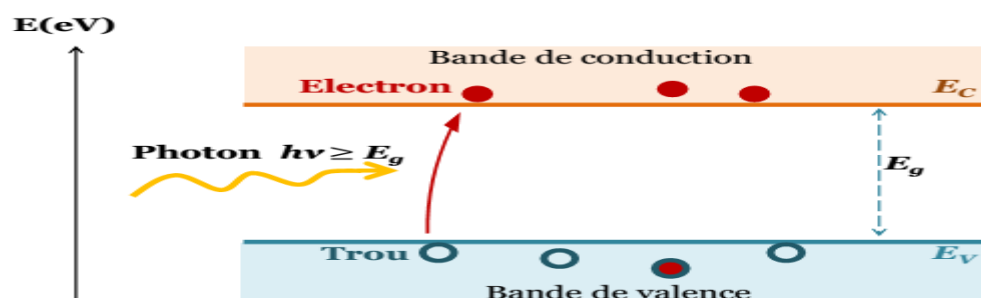


Figure I-1 Génération de pair électron-trou.

- EC est l'énergie du bas de la bande de conduction
- EV, l'énergie du haut de la bande valence

Le rôle principal d'une cellule photovoltaïque est de réduire ces recombinaisons et donc de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel, donnant lieu à un photo-courant. L'une des solutions couramment utilisées, pour extraire sélectivement les électrons et les trous est de créer un champ électrique permanent dans le matériau au moyen d'une jonction entre une couche de semi-conducteur dopée P et une autre couche dopée N (jonction PN) (figure I.2).

La mise en contact d'un semi-conducteur dopé P et d'un semi-conducteur dopé N fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction. Les électrons majoritaires dans la couche N diffusent vers le côté P et les trous majoritaires dans la couche P diffusent vers le côté N. A la jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent créant une zone dépourvue de porteurs mobiles, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Il apparaît alors une différence de potentiel et donc un champ électrique orienté de la région N vers P. Lorsqu'on éclaire la jonction, les photons d'énergie ($h\nu$) égale ou supérieure à l'énergie de la bande d'énergie interdite (E_g) du matériau sont absorbés. Des paires électron-trou sont ensuite créées par le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le champ électrique interne créé dans la ZCE va séparer spatialement les porteurs photo générés : les électrons sont dirigés vers la couche N et les trous vers la couche P

1. Une couche dopée P est une couche possédant un excès de trous.
2. Une couche dopée N est une couche possédant un excès d'électrons.

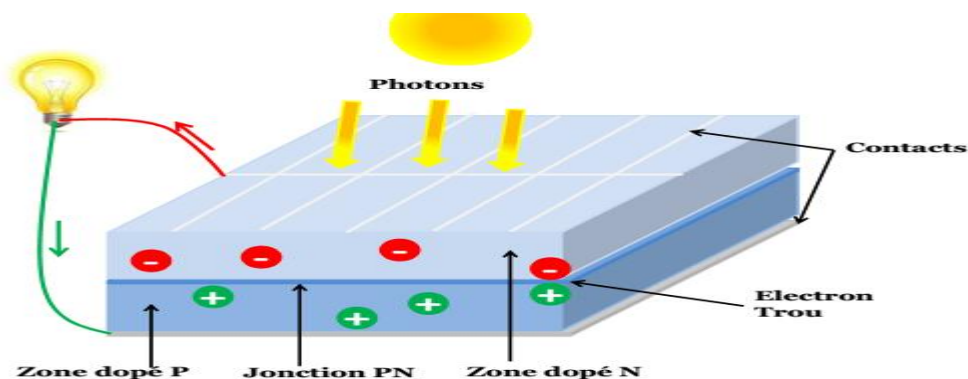


Figure I-2 Principe de l'effet photovoltaïque

Créant ainsi un courant électrique continu entre les électrodes métalliques déposés départ et d'autre de la structure (Figure I.2)

I.4 L'énergie solaire

I.4.1 Soleil

Le soleil est une petite étoile centrale du système solaire magnétiquement active, il est presque sphérique, c'est une boule de gaz et de plasma. Il a un diamètre d'environ 1 392 684 kilomètres, ce qui équivaut à 109 fois le diamètre de la Terre et une masse de 2×10^{30} kg ce qui équivaut à 330 000 fois la masse de la terre, il représente environ 99,86% de la masse de système solaire.

I.4.2 Structure

Le noyau du soleil s'étend du centre à environ 0,2 rayon solaire. Sa masse volumique est supérieure à 150 000 kg/m³, C'est là où se produit l'énergie solaire. La zone radiative s'étend de 0,2 à 0,7 rayon solaire environ, sa température est bien plus basse que celle du noyau, mais sa densité reste très forte. Cette zone joue un rôle important dans les transferts et le filtrage de l'énergie, du cœur vers la surface du Soleil. La zone de convection s'étend de 0,8 rayon solaire du centre à la surface visible, elle est séparée de la zone de radiation par une couche épaisse d'environ 3 000 km appelée la tachocline, elle permet les échanges d'énergie entre la zone radiative et la photosphère. En raison de sa faible densité, les échanges dans cette zone se font par convection : les gaz chauds remontent à la surface, se refroidissent, puis redescendent, se réchauffent, remontent, et ainsi de suite. La photosphère a une épaisseur d'environ 400 km, c'est la partie externe de l'étoile, sa température moyenne est de 6 000 K, 99% de la lumière émise par le Soleil provient de la photosphère. L'atmosphère solaire est la structure du soleil au-delà de la photosphère, elle comprend trois zones principales : la chromosphère, la couronne et l'héliosphère. La chromosphère est séparée de la photosphère par une zone de température minimale et de la couronne par une zone de transition.

I.4.3 Le rayonnement solaire

Le soleil émet de l'énergie dans toutes les directions, et la Terre intercepte et reçoit une partie de cette énergie. Le flux de puissance atteignant le sommet de l'atmosphère de la Terre est d'environ 1400 Watts / m². L'atmosphère relativement dense de la Terre filtre environ 400 W/m², y compris la plupart de rayons ultraviolets.

Les rayonnements émis sont de type électromagnétique. Ils constituent un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible ou il émet avec le maximum d'intensité. Les rayons solaire prennent 8.33 minutes pour arriver à la terre puisque ils se propagent à une vitesse de $3 \times 10^8 \text{ km s}^{-1}$ et la distance entre la terre et le soleil $150 \times 10^6 \text{ km}$.

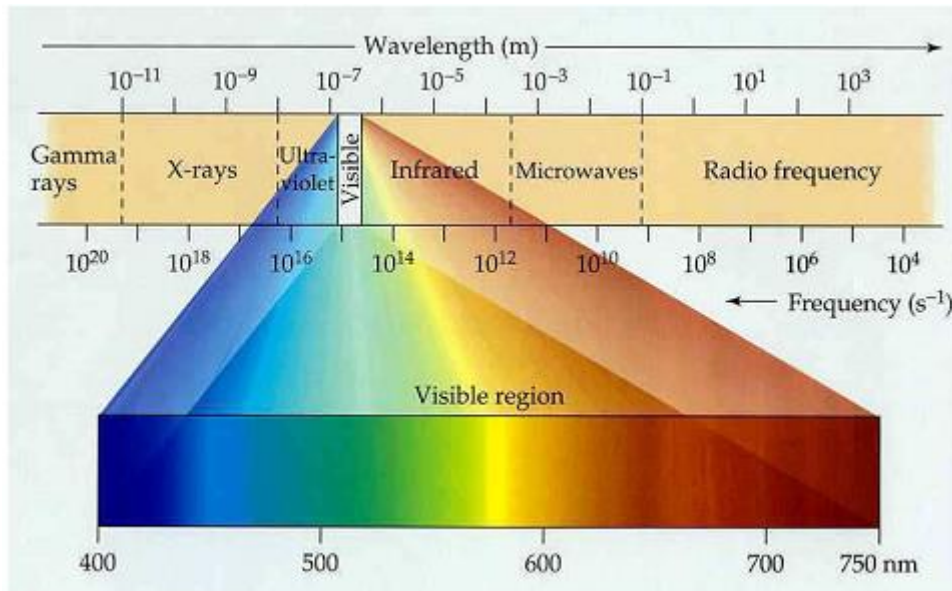


Figure I-3 Spectre solaire

Le rayonnement solaire au sol dépend de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre. On introduit la notion « d'air masse » notée AM x, elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. Où l'angle est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle entre le rayonnement solaire et l'horizontal à la terre.

$$AM = \frac{1}{\sin \alpha} \quad (\text{I. 1})$$

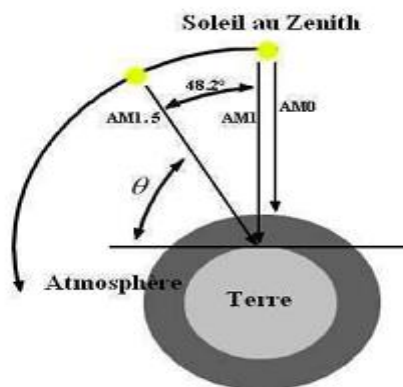


Figure I-4 Différentes constantes d'illumination

Par définition, AM0 correspond à une masse d'air nulle pour un éclairement solaire au-delà de l'atmosphère à incidence normale. La masse d'air AM1 correspond à l'éclairement solaire arrivant à la surface de la terre en incidence normale. L'éclairement solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1,5. Cette dernière sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques [2].

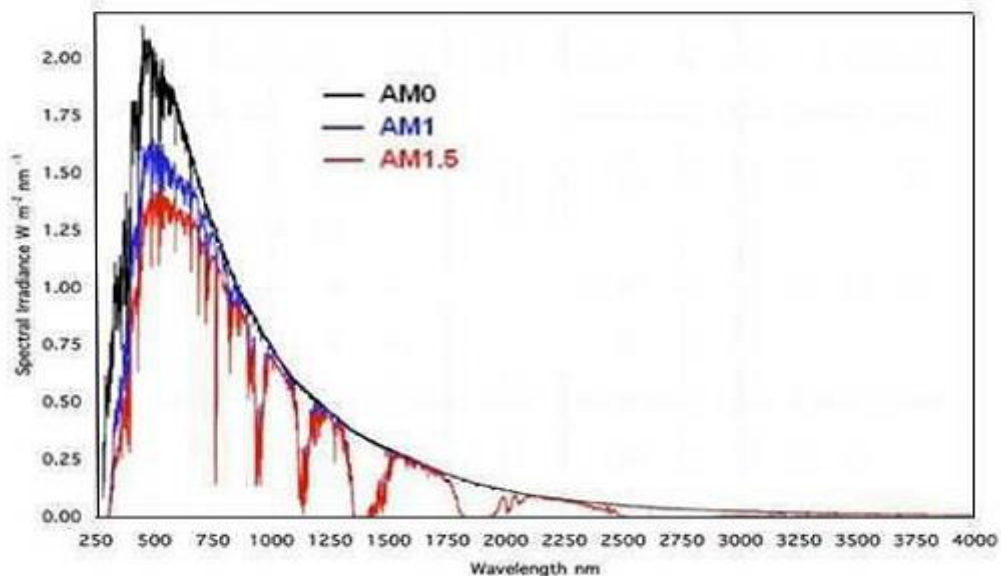


Figure I-5 Spectres d'irradiation selon le nombre d'air masse du rayonnement solaire (AM0,AM1 et AM1.5)

I.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie solaire et la transforme directement en électricité. Une partie de l'énergie arrivant à la cellule se dissipe sous forme de chaleur. Le fonctionnement de cette cellule se passe quand un électron lié à un atome devient libre dans le semi-conducteur et participe à la conduction après avoir lui fournit une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre des niveaux d'énergie supérieurs aux niveaux de départ, c'est l'énergie de la bande interdite ; cette valeur est propre à chaque matériau. Cependant, on peut dire que le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques associé aux propriétés du semi-conducteur et celles de rayonnement incident qui dicte la rangée des matériaux qui peuvent être utilisés pour la génération de photoélectricité. A la lumière de ce qu'est déjà dit, on admet que les caractéristiques essentielles des matériaux susceptibles de convertir l'énergie solaire en énergie électrique sont les suivantes :

Le semi-conducteur doit être :

1. Adapté au spectre solaire avec un gap de l'ordre de 1eV.
2. Avoir une certaine stabilité physique et ne subir aucune dégradation au cours du temps.
3. Présenté un coefficient d'absorption élevé dans la région où il peut absorber toutes les longueurs d'onde du domaine visible.

I.5.1 Différents matériaux développés pour les cellules à couche mince

I.5.1.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

I.5.1.2 Application des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...).

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [3] :

- **Microélectronique** : Elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion).
- **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

I.5.2 Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques

Il existe différentes filières technologies (figure I-6). On distingue la filière à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin, elle couvre de l'ordre de 88% de la production mondiale. La filière des couches minces comprenant les cellules au silicium amorphe, multicristallin ou monocristallin ; au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium. Il y a aussi la filière des cellules organiques. Et, en ces

dernières années, à partir de 2009, il y a eu naissance d'une nouvelle filière appelé filière pérovskite qui reste encore dans les laboratoires de recherche.

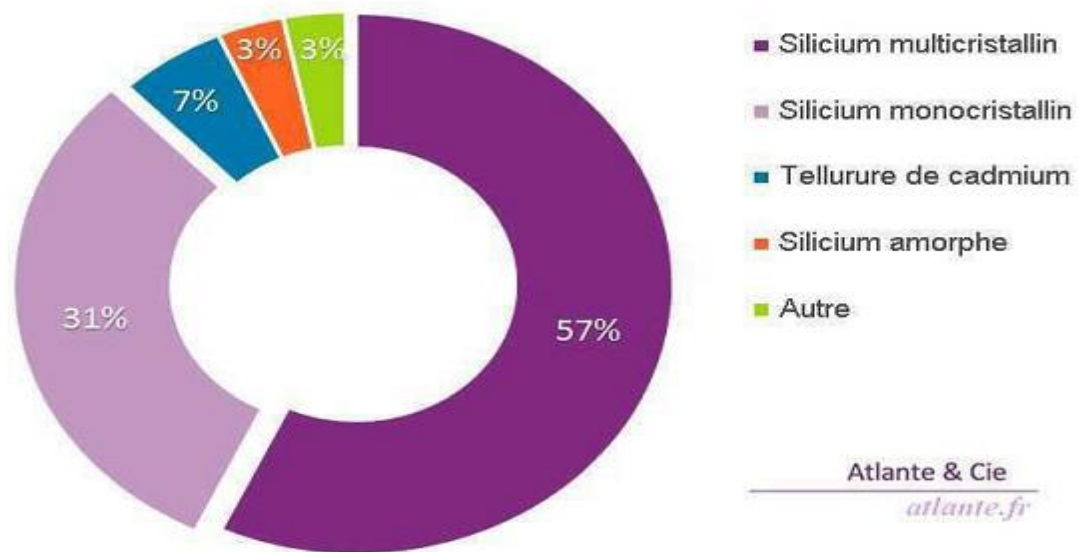


Figure I-6 Parts de marché des différentes technologies solaires

I.5.2.1 La filière silicium

C'est la filière dominante. L'élément du silicium est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès.

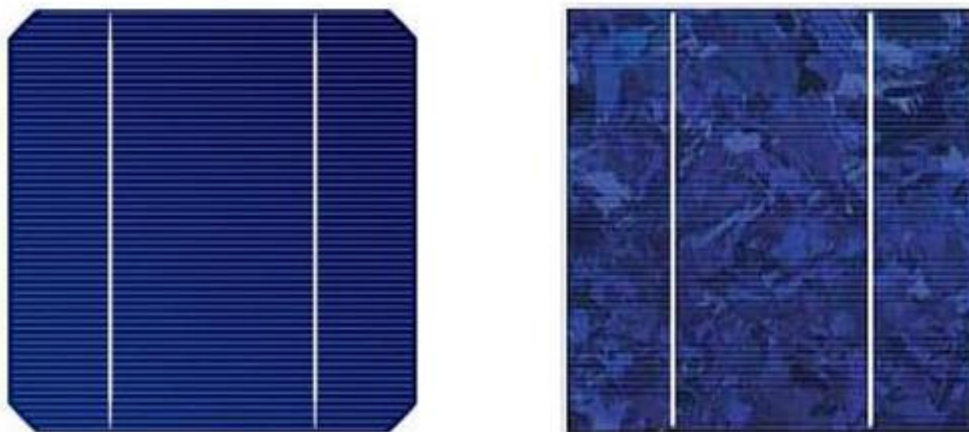


Figure I-7 Cellules du silicium monocristallin et multicristallin

Il a été étudié pendant plus de 30 ans afin d'en améliorer le rendement, la première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux États-Unis avec un

rendement de 6% [5]. Cette filière à base de silicium cristallin comprend le monocristallin et le multicristallin (figure I-7).

I.5.2.2 Le silicium monocristallin

Il est obtenu par croissance ou tirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche » selon le procédé Czochralski (CZ). Les cellules à base de Si monocristallin ont un bon rendement mais la méthode de production est laborieuse et coûteuse.

I.5.2.3 Le silicium multicristallin

Il est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Sa mise au point est moins énergivore. C'est un matériau moins pur. Par comparaison entre les deux, on trouve que la cellule de silicium monocristallin a un rendement de conversion des cellules légèrement supérieur à celui du multicristallin, mais le coût est élevé pour le premier par rapport au deuxième et le plus utilisé est le Si multicristallin [6].

I.5.2.4 La filière couches minces

Les principales filières couches minces sont le Silicium amorphe utilisé depuis de longues années, dans les montres et calculatrices notamment, le CdTe (hétéro jonction Cadmium Telluride, Sulfure de Cadmium), le CIS (hétéro jonction de diséléniure cuivre indium/ sulfure de cadmium).

I.5.3 Le silicium amorphe

Matériau composé de silicium hydrogéné (état non-cristallin) déposé sur un substrat de verre. D'un rendement moins bon que le cristallin. Les Cellules solaires en silicium amorphe sont apparues en 1976. Le silicium amorphe est souvent appliqué à des appareils de petite puissance (calculatrices, lampes ou horodateurs), mais des firmes comme Solems, Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à celle des modules cristallins.

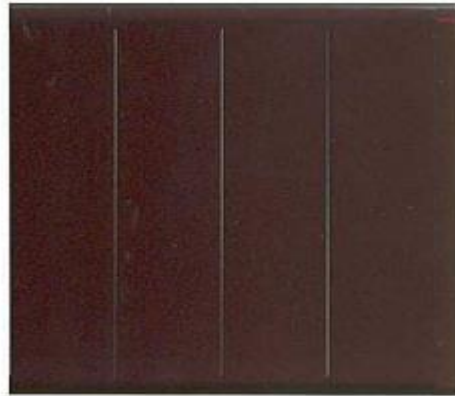


Figure I-8 Cellules du silicium amorphe en couche mince

I.5.3.1 La technologie du silicium amorphe

Le silicium intégré dans les cellules a-Si n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin). Mais les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible. De plus les électrons de valence des atomes de Si ne forment pas toujours des liaisons covalentes au sein du semi-conducteur. Il apparaît alors des liaisons pendantes qui peuvent dénaturer les propriétés électroniques du matériau. Pour limiter ce phénomène, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène (a-Si:H). Des atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes.

Composition et fabrication d'une cellule au silicium amorphe (figure I-14)
De haut en bas, les cellules a-Si se composent généralement (plusieurs variantes existent) :

- d'une couche de verre qui permet la pénétration de la lumière ; d'un film conducteur transparent (ou TCO, pour transparent conducting oxides) qui récupère les charges négatives, par exemple de l'oxyde d'indium-étain (ITO), de l'oxyde de zinc (ZnO) ou du stannate de cadmium (Cd_2SnO_4) ;
- de trois couches de silicium amorphe, respectivement n, i puis p
- d'une couche conductrice réfléchissante qui récupère les trous (souvent en aluminium) ;
- d'un substrat en verre (solide), en métal (souple) ou en plastique (souple).

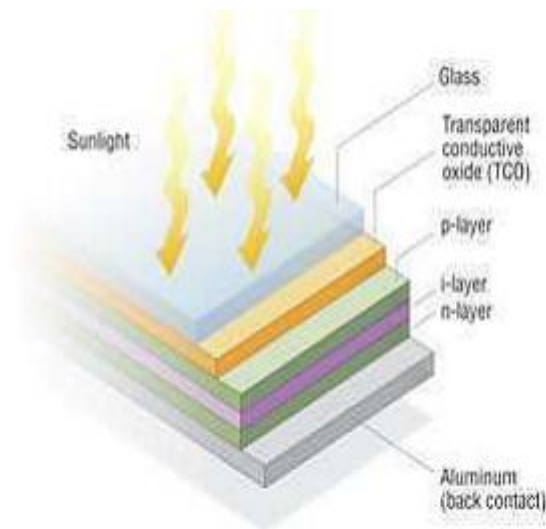


Figure I-9 Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe

Avantage :

- Fonctionnent avec un éclairement faible,
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules (silicium cristallin)
- Moins sensible aux températures élevées que les cellules mono ou poly cristallines

Inconvénient :

- Rendement faible en plein soleil, de 60W/m²
- Performances qui diminuent sensiblement avec le temps

I.5.4 Le tellure de cadmium (CdTe)

Elles sont aussi appelées hétéro jonction à base de tellure de cadmium et sulfure de cadmium. Ces composés poly cristallin sont déposés sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Mais le problème de toxicité posé par le cadmium a pesé lourdement sur son développement, utilisation de 7g/m² de cadmium (une batterie NiCd de taille standard en contient 10g). L'autre problème est que le tellure est un élément rare. Il pourrait venir à manquer ou ne plus être disponible en quantité suffisance pour assurer la pérennité des filières qui l'utilisent.

Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) présentent les avantages liés à la technologie des couches minces : elles sont légères, robustes. Elles ont pris un véritable essor ces dernières années, notamment grâce à leur commercialisation par l'entreprise américaine First Solar.



Figure I-10 Cellule au tellure de cadmium en couche mince

I.5.5 Le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)

Les cellules CIGS utilisent aussi le principe de la jonction p-n. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5 μm d'épaisseur étant de type p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n. Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont elles aussi des hétérojonctions. De plus, leur rendement est le plus élevé à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces. Le rendement record de 22.3 % a été atteint le 8 décembre 2015 par une cellule solaire d'environ 0,5 cm^2 de Solar Frontier-Japon.

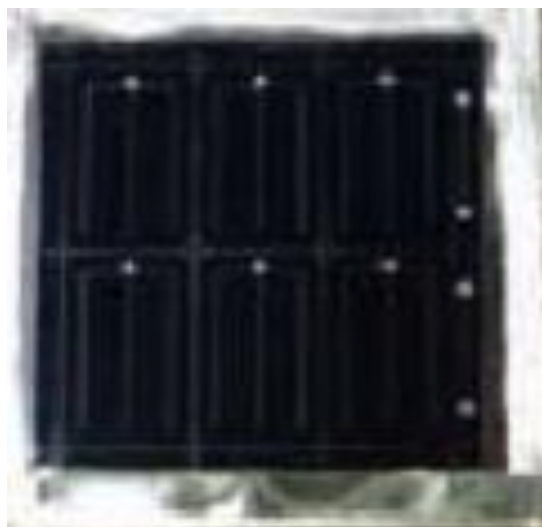


Figure I-11 Cellule CIS en couche mince

Les cellules en CIGS résistent mieux à l'échauffement que les cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elles captent un peu mieux la lumière en début et en fin de journée (quelques pour cent), comme toutes les couches minces. Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de silicates sodocalcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques.

Elles se composent souvent :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente, en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque dopée à aluminium, de 450 nm d'épaisseur ;
- d'une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes $[Zn(S,O,OH)]$;
- de la couche de CIGS (épaisseur : environ 2 μm) ;
- du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène ;



Figure I-12 Cellule CIGS en couche mince

I.6 La filière Pérovskite ABX_3

La filière pérovskites ABX_3 fait référence à une classe de matériaux utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, une technologie émergente dans le domaine de l'énergie solaire. Les pérovskites ABX_3 sont composées d'une structure cristalline particulière appelée structure pérovskite, où A, B et X représentent différents éléments chimiques.

Dans cette structure, l'élément A est généralement un cation organique comme le méthylammonium (MA) ou le formamidinium (FA). L'élément B est un cation métallique, souvent un métal de transition comme le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou le bismuth (Bi). Enfin, l'élément X est un anion halogène, tel que l'iodure (I), le bromure (Br) ou le chlorure (Cl).

Les pérovskites ABX_3 ont attiré une attention considérable dans le domaine de la recherche sur les cellules solaires en raison de leurs propriétés optoélectroniques intéressantes. Elles présentent une large gamme d'absorption de la lumière, permettant une conversion efficace de l'énergie solaire en électricité. De plus, elles peuvent être synthétisées à partir de solutions liquides, ce qui ouvre des possibilités de fabrication à bas coût et à grande échelle.

Cependant, la filière pérovskites ABX_3 est encore sujette à des défis techniques et à des questions concernant sa stabilité à long terme, sa durabilité et sa toxicité potentielle en raison de la présence de plomb. Des recherches sont en cours pour améliorer la stabilité et la durabilité des cellules solaires à base de pérovskite, ainsi que pour trouver des alternatives moins toxiques.

Malgré ces défis, la filière pérovskites ABX_3 présente un grand potentiel en tant que technologie solaire émergente et pourrait contribuer à la transition vers une énergie plus propre et renouvelable.

I.6.1 Propriétés générales des composés fluoro-pérovskites

Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés fluoro-pérovskites, possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure.

Ces matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques telles que : la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et même dans le domaine médical en radiothérapie.

La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite est ABX_3 contient 5 atomes (Figure I-13).

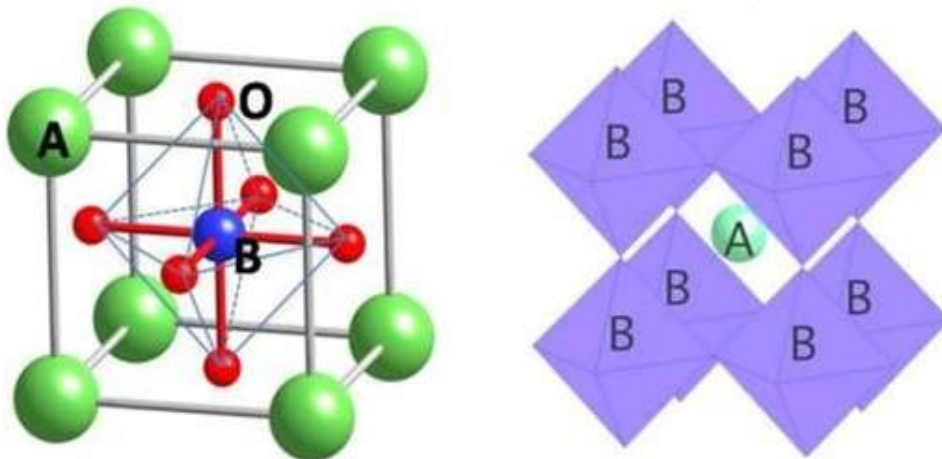


Figure I-13 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position $1a$ $(0, 0, 0)$, B se trouve au centre du cube, dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position $(0, 1/2, 1/2)$ (Figure III.2 (a)). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui amène A à occuper la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, B la position $(0, 0, 0)$ et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position $(1/2, 0, 0)$ (Figure I-14(b)).

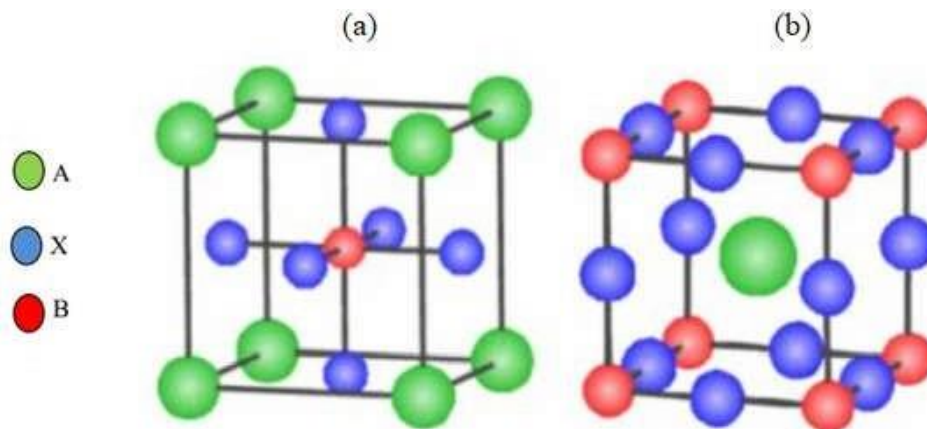


Figure I-14 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3

Le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordinnence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinnence 6 est un cation plus petit, di ou trivalent. La charpente iono-covalente est formée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association des octaèdres forme des cavités dans lesquelles se localisent les anions A, comme le montre la figure I-15.

Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $a/2$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a\sqrt{2}/2$).

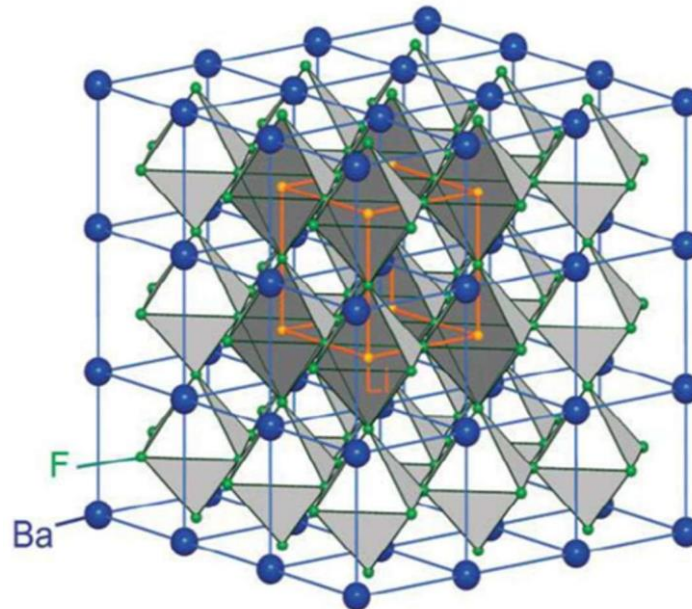


Figure I-15 : Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale $BaLiF_3$.

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $KMgF_3$...

Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B sont occupés par différents types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$...

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique

simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure I-16. Les points de haute symétrie sont : Γ : $\pi/a(0.0.0)$, X : $\pi/a(1.0.0)$, M : $\pi/a(1.1.0)$ et R : $\pi/a(1.1.1)$.

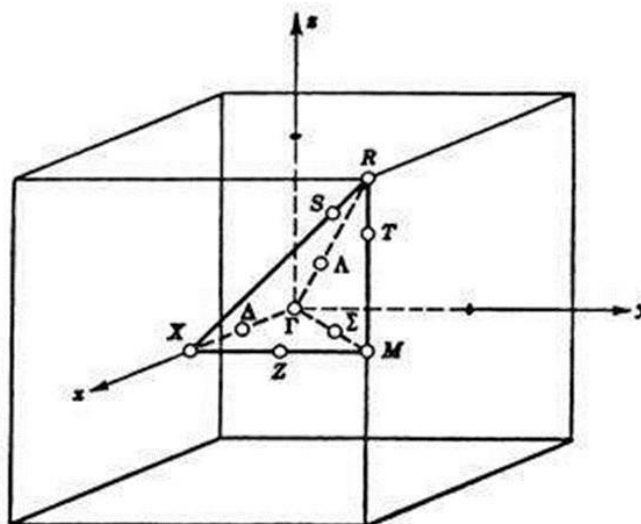


Figure I-16 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

I.7.1 Générations du photovoltaïque

I.7.1.1 1^{ère} 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 multicristallin, 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% multicristallin) (Environnement Canada 2012). Son rendement se situe dans la fourchette 15-26 % (Tableau I-2) [7].

Tableau I-1 : Cellules solaires de 1^{ère} génération

Cellule solaire	Surface (cm^2)	Rendement (%)	Centre de test (date)
Silicium monocristallin	180.43	26.3 ± 0.5	FhG-ISEa(07/2016)
Silicium multicristallin	242.7	421.3 ± 0.4	FhG-ISE (11/2015)

I.7.1.2 2^{ème} Génération

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50 μm utilisant le silicium amorphe ou des matériaux de composés II-VI comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure 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 demandent plus d'énergie car on utilise des procédés sous vide et des traitements à haute température (Tableau I-3).

Tableau I-2 : Exemples de cellules solaires de 2^{ème} génération

Cellule solaire	Surface (cm^2)	Rendement (%)	Centre de test (date)
GaAs	0.9927	28.8 ± 0.9	NREL (05/2012) ^b
CIGS	0.9927	21.0 ± 0.6	FhG-ISE (04/2014) ^a
CdTe	1.0623	21.0 ± 0.4	Newport (08/2014)
Silicium amorphe	1.001	10.2 ± 0.3	AIST (07/2014) ^c

I.7.1.3 3^{ème} Génération

Actuellement, 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 3^{ème} génération. Cette génération est basée sur la variété de nouveaux matériaux en dehors de 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 3^{ème} 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-4).

Tableau I-3 : Exemples de cellules solaires de 3^{ème} génération

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
Colorante (Dye-sensitised)	1.005	11.9 ± 0.4	AIST (09/2012)
Organique	0.992	11.2 ± 0.3o	AIST (10/2015)
InGaP/GaAs/InGaAs	1.047	37.9 ± 1.2	AIST (02/2013)
Perovskite/Si (monolithique)	0.990	23.6 ± 0.6	NREL (08/2016)

GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs (à concentration) 0.052046.0 ± 2.2AIST (10/2014).

1.8 Conclusion

Le premier chapitre avait pour but de présenter des généralités sur l'énergie photovoltaïque et le principe de base de fonctionnement de cellule photovoltaïque, nous avons vu les différentes filières technologiques des cellules photovoltaïques, nous avons décrit aussi la structure et les caractéristiques des cellules photovoltaïques organique , Enfin, nous avons parié de toutes les filières et les technologies existantes dans le domaine du photovoltaïque en décrivant les catégories et les types des cellules (1 ère , 2ème et 3 ème génération) afin de cerner cette technologie du photovoltaïque.

Références bibliographiques

- [1] CHAOUA Makhlof Effet des couches conductrices et transparentes sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂ (2014).
- [2] C. R. Mc Neill, M. J. Clifton-Smith, J. S. Quinton, B. V. King, S. Hotta, P. C. Dastoor. Current Applied Physics, 4, 335-338 (2004).
- [3] D. Rudmann, Thèse de PhD, Suisse Federal Institute of Technology Zurich, Suisse (2004)
- [4] F.Z. Dahou , L. Cattin, J. Garnier, J. Ouerfelli, M. Morsli, G. Louarn, A. Bouteville, A. Khellil, J.C. Bernède. Thin Solid Films, 518, 6117–6122 (2010).
- [5] B. von Roedern, H.S. Ullal, in: Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 161 (2008).
- [6] B. Equer, [Energie solaire photovoltaïque], Vol.1, (1993). Ellipses
- [7] 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 (2017)

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou **DFT**, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique [1]

De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger [4].

Les études menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. 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. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe [5-6].

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925[15-19], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit sous la forme :

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

Avec : E : est l'énergie totale du système

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre).

$\hat{H}$: représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.) [11]

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{II.2})$$

Avec : T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : Potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{e-N} : Potentielle d'attraction noyaux - électrons.

V_{N-N} : Potentielle d'interaction entre les noyaux.

Les valeurs propres de l'équation (II.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [7].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. [15] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux. [16] On néglige ainsi l'énergie cinétique $T_N = 0$ des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux

$V_{N-N} = C^{te}$ devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (II.3)$$

II.3.1 Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'Hamiltonien? :

Les noyaux ne bougent plus, leur énergie cinétique est nulle et le premier terme disparaît. Le dernier terme se réduit à une constante. Il nous reste l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions (e-e) et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux. Nous écrivons ceci formellement comme [1] :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{ext} \quad (II.4)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de **la méthode Hartree-Fock** la **DFT** fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, **DFT**) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. Cette théorie est basée sur deux théories développées par Hohenberg-Kohn [1, 4,5,7]

II.5 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la **DFT**. [9]

II.5.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour tout système de particule en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} uniquement détermine, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental, et à partir de là l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : [5]

$$E = E(\rho) \quad (II.5)$$

II.5.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons [6] :

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad (II.6)$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E_{ext}[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle + \boxed{\langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle} \rightarrow F_{HK}[\rho]$$

$$E_{ext}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.7)$$

Le fonctionnel $F_{HK}[\rho]$ est universel pour n'importe quel système d'électrons.

II.6 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham [19]

L'énergie totale des électrons E et E_{HF} énergie hartree-fock donne par :

$$E = T + V \quad (II.8)$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_X \quad (II.9)$$

Avec V_X : potentiel corrélation ($V_X = V - V_H$)

L'énergie hartree-fock donne par :

$$F_{HF}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + \boxed{V_X[\rho] + V_C[\rho]} \rightarrow V_{XC}[\rho] \quad (II.10)$$

Avec V_{XC} : Potentiel d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange et corrélation est donne par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (II.11)$$

Dons l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.12)$$

Et le Hamiltonien du système (appelé Hamiltonien de Kohn-Sham) devient :

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (II.13)$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrit du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

L'équation de Kohn-Sham doit être résolue de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations comme le montre la Figure (II.1), seulement la densité

Totale de ces particules représente la densité des électrons [1, 10, 20].

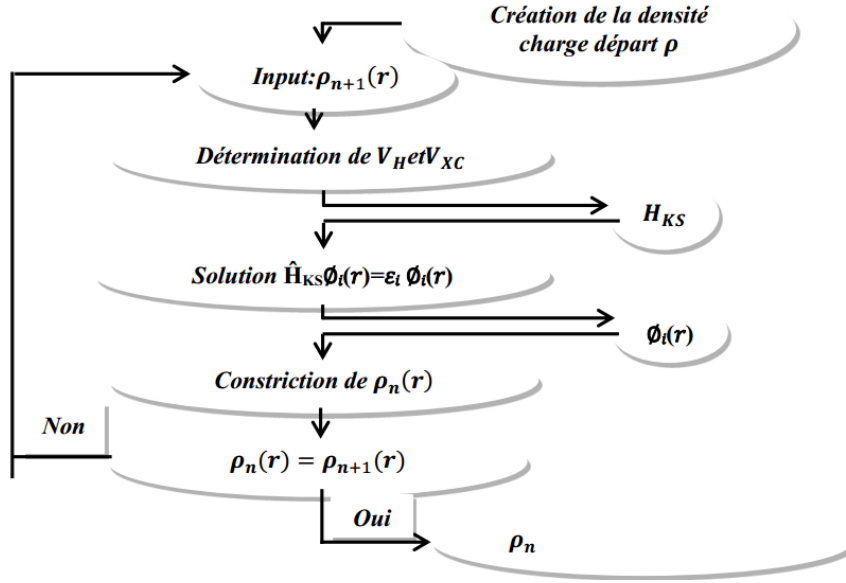


Figure II.1 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les Eqs de Kohn-Sham

Jusqu'ici la **DFT** est une méthode exacte, mais pour que la **DFT** et les équations de Kohn–Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{XC}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation :

❖ Premier l'approximation **LDA**

❖ Deuxième l'approximation **GGA**

II.7. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou **LDA** transforme la **DFT**, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement, [9,11, 21,23] s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDE}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.15})$$

La fonction ϵ_{XC} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (\text{II.16})$$

La généralisation de la **LDA** au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la **LSDA**. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.17})$$

II.8 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la **LSDA**, dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité $\rho(r)$ alors que dans l'approximation **GGA**, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla(r)$ [2,15].

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (\text{II.18})$$

E_{XC}^{GGA} : Dépend de la densité électronique et aussi de l'amplitude du gradient de cette densité, et dépend en particulier de la GGA utilisée.

II-9. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [23], a été récemment publiée par Tran et Blaha [24] Il s'agit du potentiel **mBJ** « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel **TB** : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code **Wien2k** [25]

Tran et Blaha [26] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (**BJ**) [23] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel **BJ** combiné au potentiel de corrélation de la **LDA** donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, donne Le potentiel **BJ** modifié (**mBJ**) proposé par Tran et Blaha, [14] donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{X,\sigma}^{MBJ}(\mathbf{r}) = cE_X^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} + E_{cor}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

Où : c est un nombre fractionnaire réel, $E_X^{BR}(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR), $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ la densité électronique, $\tau_\sigma(\mathbf{r})$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

II.10 La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)

II.10.1 Ondes planes augmentées APW

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW). La méthode

APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions, [8] Comme le montre la Figure :

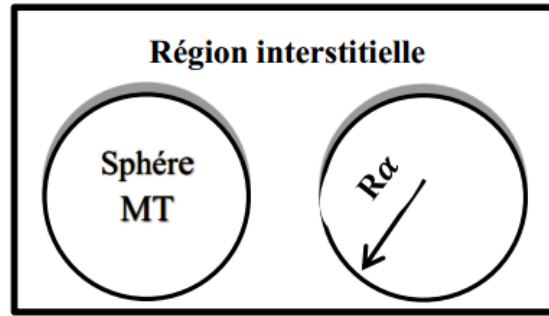


Figure II.2: Partition de l'espace selon la méthode APW

- ❖ Des sphères appelées sphère (Muffin-Tin) MT, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ❖ Des Région interstitielles (RI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où : Ω est le volume de la maille unitaire, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients de développement, $\mathbf{r}$ est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, $\mathbf{K}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), $\mathbf{G}$ est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme

[20] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [21]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II.22})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (muffin-tin) **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.23})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_α . Les coefficients A_{lm} contiennent le terme U_l au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles U_l s'annulent à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent.

De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode **(APW)**, notamment celles proposées par Koelling et par Anderson [11].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde (r) à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

Cette méthode a été nommée des "ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**)"

II.10.2 Principe de la méthode (LAPW) et (FP-LAPW)

La méthode **LAPW** (linearize augmented plane wave), développée par Andersen [3], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**)

élaborée par Slater [1]. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (**FP-LAPW**) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. 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

$\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions **U**, sont définies comme dans la méthode **APW** (II.21) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante : [10]

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.24})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

II.11 WIEN2K

Le paquet de programme (**WIEN2k**) permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées (**LAPW**), l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bande. (**WIEN2k**) est un schéma entièrement électronique comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques. [18]

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [31]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure (II-2)) 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.

II.11.a Structure du code Wien2k :

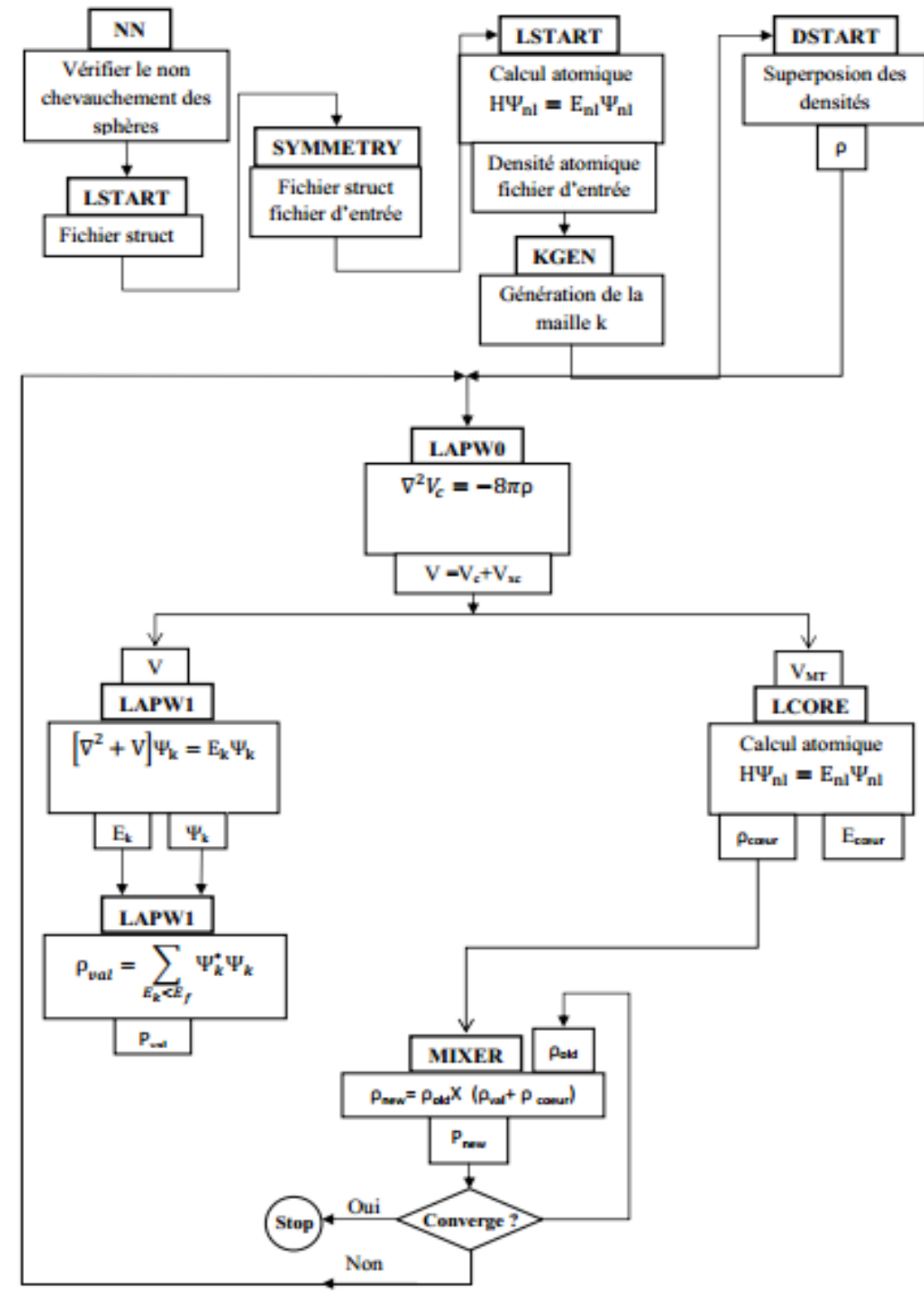


Figure.II.3 : Structure du code Wien2k.

II.12 Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de calculs les propriétés électroniques et optiques des solides, Parmi eux est une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**).

Les études **WIEN2K** menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Références bibliographiques

- [1] Cottenier, S. (2004). "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kernfysica.
- [2] K. Burke et al. (2007). "The ABC of DFT." Department of Chemistry, University of California: 40.
- [3] Andersen, O. (1975). "OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)." Phys. Rev. B 12: 3060.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [5] Bertrand, B. (2010). Génération de pseudo-potentiel atomique pour des matériaux semi-conducteurs, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [6] Harrison, N. (2003). "An introduction to density functional theory." Nato Science Series Sub Series III Computer And Systems Sciences 187: 45-70.
- [7] Akbas, H. and O. T. Turgut (2018). "Born-Oppenheimer approximation for a singular system." Journal of Mathematical Physics 59(1): 012107.
- [8] Parr, R. G. and W. Yang (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, vol. 16 of International series of monographs on chemistry, Oxford University Press, New York.
- [9] Hohenberg, P. and W. Kohn (1999). "Electronic structure of matter Rev." Mod. Phys 71: 1253-1266.
- [10] Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136." B864.
- [11] Kohn, W. (1965). "W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)." Phys. Rev. 140: A1133.
- [12] César, M. (2017). Ab Initio Study of Disordered Nanoelectronic Devices: Copper Interconnects and Group-III Nitrides, McGill University Libraries.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).
- [14] X. Blaise, (2013). Méthodes analytiques et numériques pour la matière condensée, Cours de Master 2 à l'ENS de Lyon.
- [15] Perdew, J. P., et al. (1992). "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the

generalized gradient approximation for exchange and correlation." Physical Review B 46(11): 6671.

[16] Becke, A. (2006). "AD Becke and ER Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)." J. Chem. Phys. 124: 221101.

[17] Tran, F. (2009). "F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)." Phys. Rev. Lett. 102: 226401.

[18] Blaha, P., et al. (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.

[19] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.

[20] Kanoun, M. B. (2004). First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Université de Tlemcen.

[21] J. C. Slater (1937). Phys. Rev. 51 846.

[22] MAIZIA, A. (2013). Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂), USTO.

[23] P. Blaha et al. 2001. wien2k. consultée le 06/03/2018 <<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html>>.

[24] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).

III-1. Introduction :

Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés fluoro-pérovskites, possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques telles que : la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et même dans le domaine médical en radiothérapie [1].

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes), les propriétés optiques telles que (l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction ...) des matériaux fluoro-pérovskites RbGeF_3 par simulation numérique. On utilise le code (Wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé ou (GGA). Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

III-2. Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [5] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [6]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [7]. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à $R_{mt} \times k_{max} = 7$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon des sphères MT et k_{max} est le maximum du vecteur d'onde K) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin. Pour l'intégration on a utilisé une maille de $8 \times 8 \times 8$ points-k dans la première zone de Brillouin.

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) sont 2.0, 1.9 et 1.6 Bohr pour les atomes Rb, Ge et F, respectivement.

La configuration électronique de chaque élément est :

Rb: $[\text{Kr}] 5s^1$, Ge: $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2 4p^2$, F: $[\text{Ar}] 2s^2 2p^5$.

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de fiables résultats. Ainsi dans nos calculs le rayon de coupure ($R_{mt} \times k_{max}$) et le nombre de points spéciaux (Nkpt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ont été choisis après des tests de convergence. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{mt} \times k_{max}$ et le nombre de points spéciaux (Nkpt). Nous avons trouvé que l'énergie totale converge à partir de $R_{mt} \times k_{max} = 7$ et de 56 k-points dans la zone irréductible de Brillouin.

- Le nombre de points k (optimisation des paramètres structuraux) considéré dans la zone irréductible de Brillouin (IZB). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans les phases de pérovskite en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange-corrélation. Dans ce travail nous avons étudié un composé fluoro-pérovskite de type ABF_3 (A=Rb, B=Ge). Les atomes de Rubidium (Rb) occupent les sommets de cube, le Germanium (Ge) le centre et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube. Les positions atomiques sont (le Tableau (III.1)).

Rb : (0, 0, 0) a,

Ge : (1/2, 1/2, 1/2) a et

F : (0, 1/2, 1/2) a, (1/2, 0, 1/2) a et (1/2, 1/2, 0) a.

Tableau (III.1) : Les valeurs de $RMT_{min} \times K_{max}$, K-points, RMT de $RbGeF_3$ dans la phase fluoro-pérovskite.

Position atomique « GGA »				
	x	y	z	RMT
Rb	0	0	0	2.0000
Ge	0.5	0.5	0.5	1.9000
F	0	0.5	0.5	1.6000
F	0.5	0	0.5	1.6000
F	0.5	0.5	0	1.6000

La représentation schématique de la structure cubique avec la (*space group* $Pm\bar{3}m$ #221) du fluoro-pérovskite $RbGeF_3$ est donnée sur la Figure(III.1) « Vesta » :

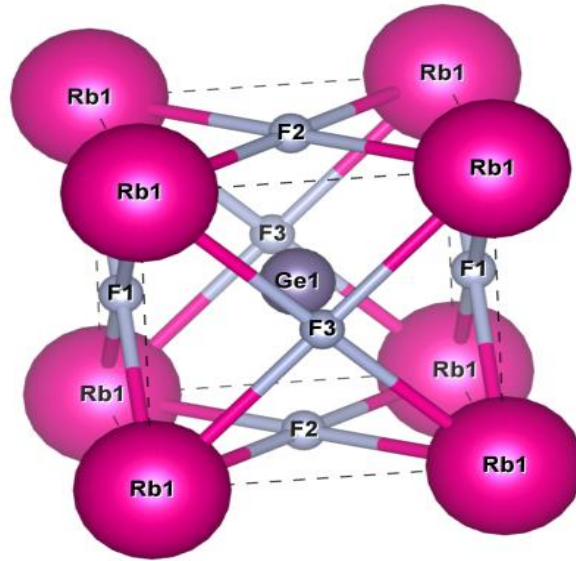


Figure (III.1) : La structure cristalline Orthorhombique du composé fluoro-pérovskite $RbGeF_3$.

III-3. Propriétés Structurales :

Pour optimiser les propriétés structurales des composés pérovskites $RbGeF_3$, (à savoir le paramètre de réseau, le paramètre interne u , le module de compressibilité B (Bulk modulus) et sa dérivée B' par rapport à la pression), on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau pour " a " au voisinage du paramètre expérimental a_0 de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [1] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où E_0 , B_0 , V_0 et B' respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par les Figure (III. 2 et III. 3).

La compressibilité B est donné par :

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

Où P est la pression et V est le volume.

Avec P est déterminé par :

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

Alors que :

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

La dérivée du module de compressibilité B' :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (\text{III.5})$$

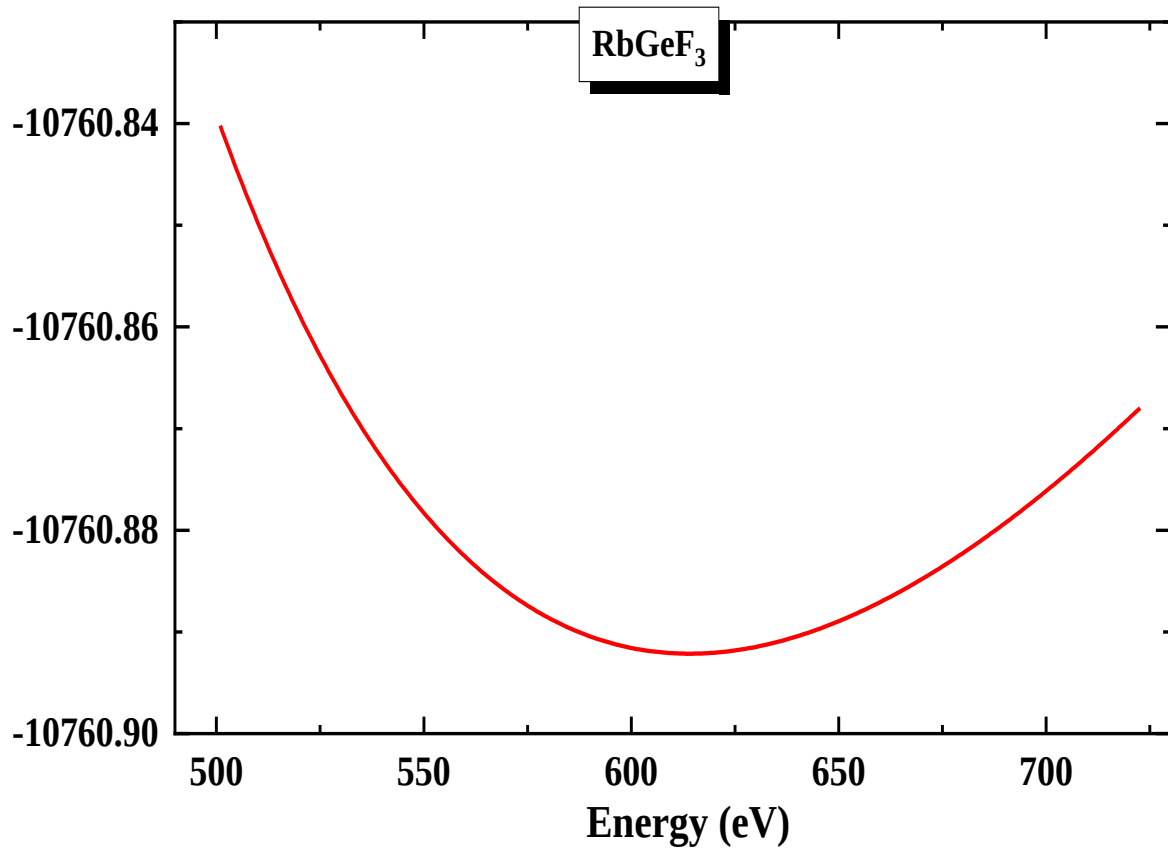


Figure (III.2) : L'énergie totale en fonction du volume pour RbGeF_3 par l'approximation GGA.

Tableau III-2 : Le paramètre de maille $a_0(\text{\AA})$, module de compressibilité B et sa dérivée $B'(\text{GPa})$, pour le composé RbGeF_3 comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

	Ce travail (GGA)	Théorie	Expt.
RbGeF₃			
a_0	4.4979	4.64 (4.83) ^a	4.72 ^d
		4.64 (4.70) ^b	4.75 ^e
		4.414 ^c	
B	49.4764	52.4 (37.7) ^a	-
		55.58 (51.61) ^b	
		26.33 ^c	
B'	4.5320	4.83 (4.86) ^a	-
		4.52 (4.58) ^b	

^a Ref. [9]: FP-LAPW-LDA (GGA), ^b Ref. [10]: FP-LAPW-LDA (GGA), ^c Ref. [11],

^d Ref. [12], ^e Ref. [13] ,

D'après les résultats présentés dans le tableau III-2, on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les deux composés.

Le paramètre du réseau à l'équilibre que nous avons obtenu est 4.4979 Å pour RbGeF_3 .

La valeur du module de compressibilité est 49.4764 GPa et son dérivée première évaluées à 4.5320 pour RbGeF_3 .

III-4. Propriétés électroniques :

III-4-1. Structure de bandes :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k [8]. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les trois directions de l'espace de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin. La description des propriétés de semi-conducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin. La structure de bande de RbGeF_3 représentant, présente dans la Figure (III.3).

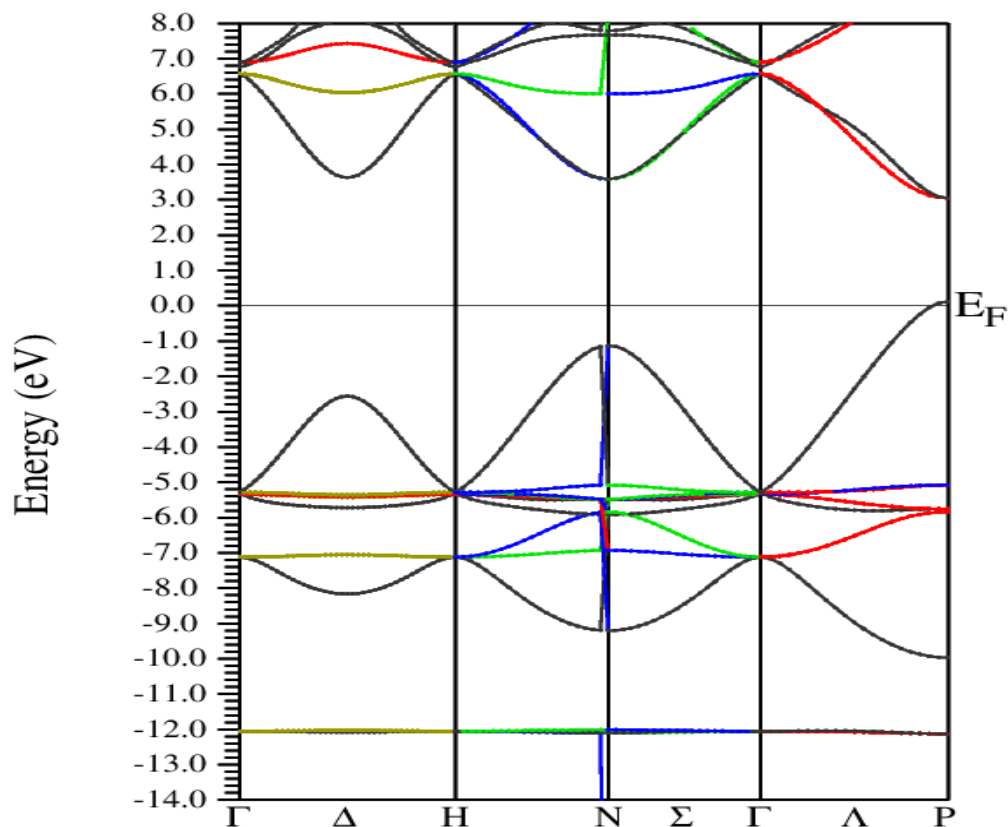


Figure (III.3) : La structure de bande du composé RbGeF_3 calculée par l'approximation GGA.

On remarque que le composé étudié, est un semi-conducteur à bande interdite directe (gap direct).

III-4-2 Les densités d'états totale et partielles (DOS)

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités d'état total et partiel (DOS), les résultats sont représentés sur la figure IV-2 pour le composé RbGeF_3 .

Le niveau de Fermi est pris comme énergie zéro. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques [1, 2, 3].

Pour le composé RbGeF_3 , le pic situé autour de 8.748 eV est formé totalement des orbitales d du Rb. Les bandes de valence se trouvent entre -7 et -5 eV sont essentiellement formées par les orbitales p de F. La plus basse bande de conduction est formée par l'état s et p du Rb hybridées avec les orbitales s du Ge et F.

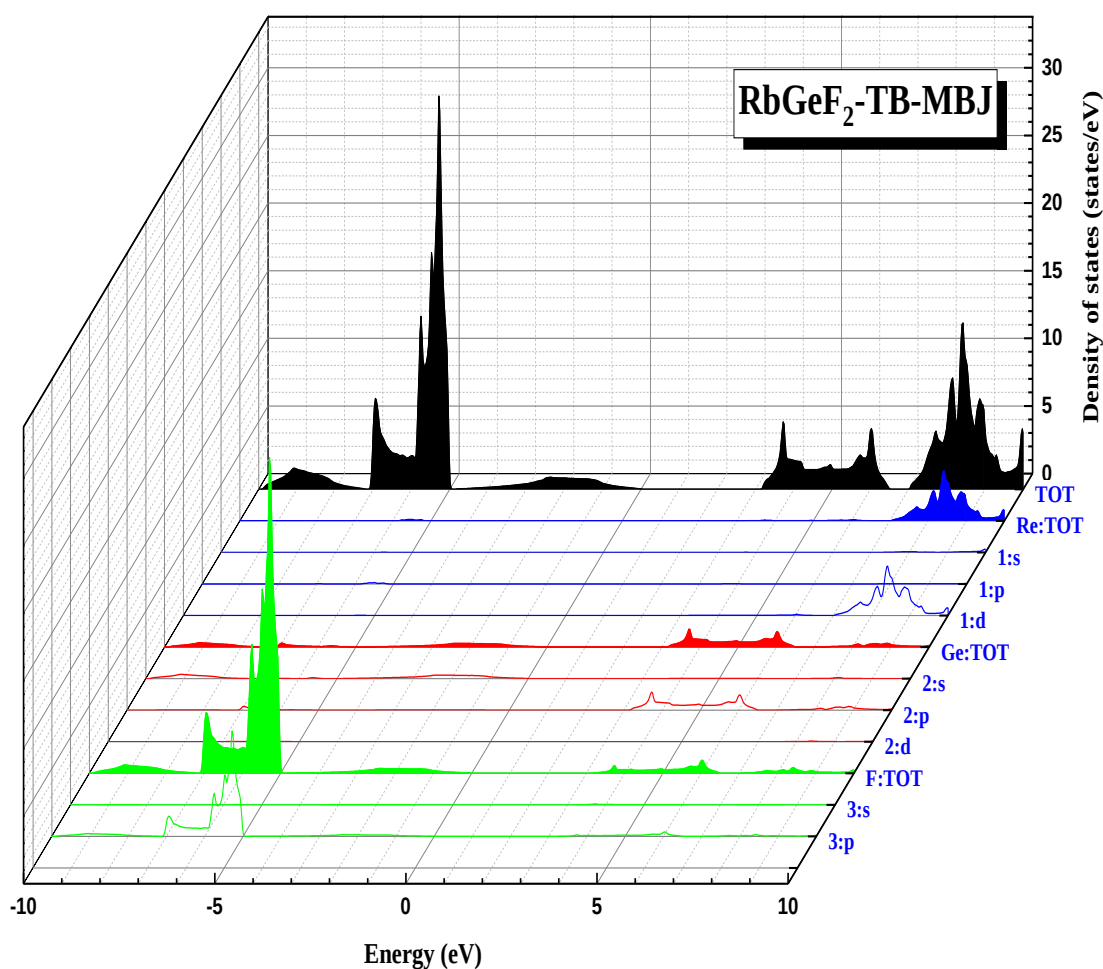


Figure (III-4) : Densité d'état total et partiel du composé RbGeF_3 .

III-5. Propriétés optiques :

III-5-1. Fonction diélectrique :

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui peut être décomposée en partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ [9] à souvent :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.6})$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme : [10]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \Psi_k^c | \vec{u}, \vec{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v + \hbar\omega) \quad (\text{III.7})$$

Où e est la charge de l'électron et ω est la fréquence des photons incidents, Ω est le volume du cristal et $\vec{r}$ est le vecteur de position, $\vec{u}$ est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, ψ_k^c et ψ_k^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [11,12] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \times \omega \times \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-8})$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

Pour le matériau étudié, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, $\epsilon_x(\omega)$ qui est représenté par les spectres de polarisation ordinaire le long de direction x ($E \perp$ axe c) et $\epsilon_z(\omega)$ correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de z ($E //$ axe c) [13]. On a tracé la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la Figure (III. 5).

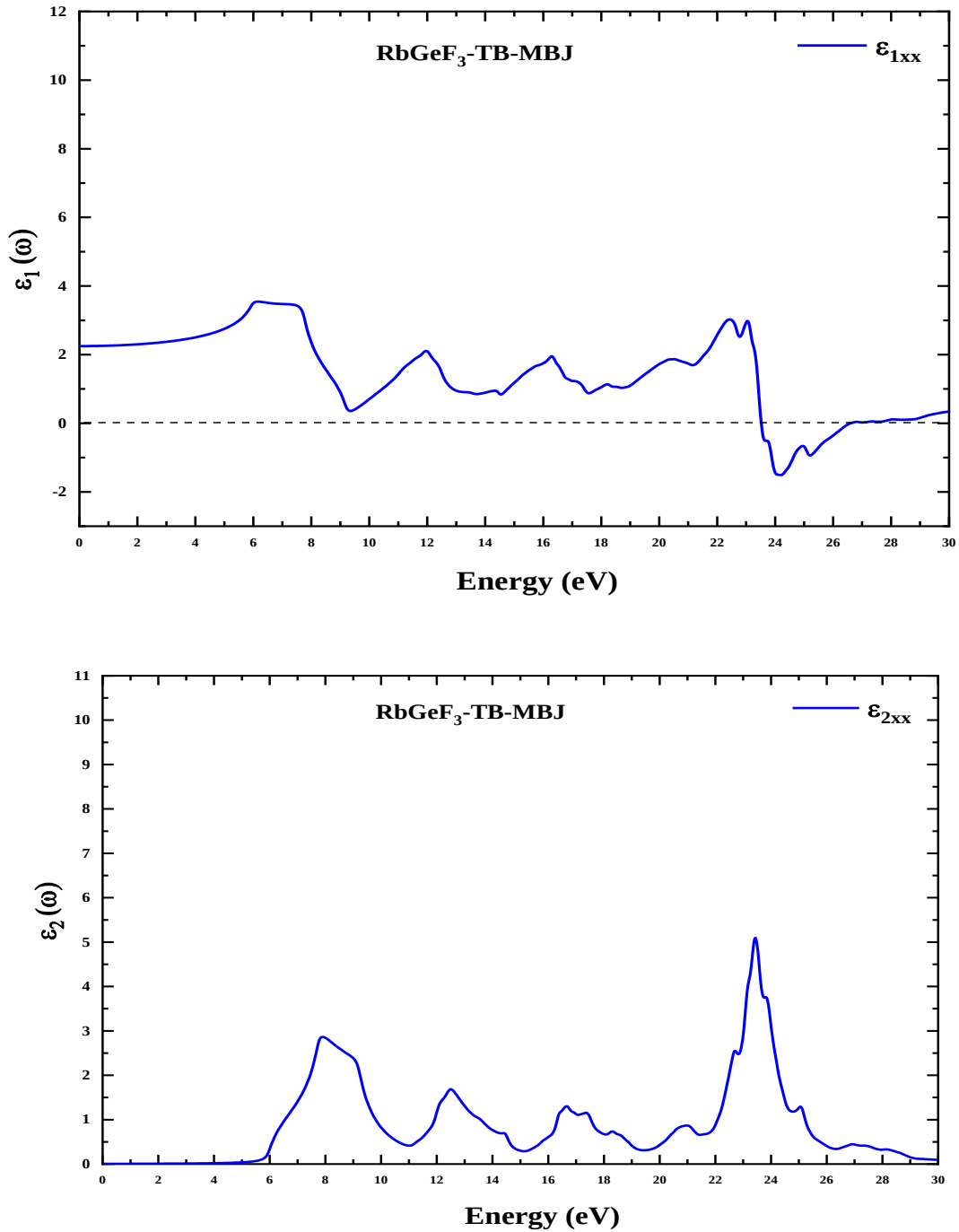


Figure (III.5) : La fonction diélectrique du RbGeF_3 en utilisant TB-MBJ.

Dans la Figure (III.5) nous présente la partie réelle de la fonction diélectrique suivant les deux directions ($E \perp c$) et ($E // c$). La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est le constant diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g liée à l'indice de réfraction n .

III-5-2. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction (ω) par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega k(\omega) \quad (\text{III-9})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{III-10})$$

Les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculés et indiqués dans la figure (III.8), affichent une bonne absorption optique des matériaux, L'absorption commence pour notre composé à environ 6 eV et 3 V. Ces points correspondent au gap (3.0 eV) qui représentent les transitions optiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour le matériau RbGeF₃. Ces points représentent le fractionnement ($\Gamma_v - \Gamma_c$) qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

La figure (III.6) montre qu'il y a une forte absorption entre 23 eV et 26 eV concernant le RbGeF₃. Cet intervalle est lié à des longueurs d'onde de (175 nm $\rightarrow$ 350 nm / RbGeF₃).

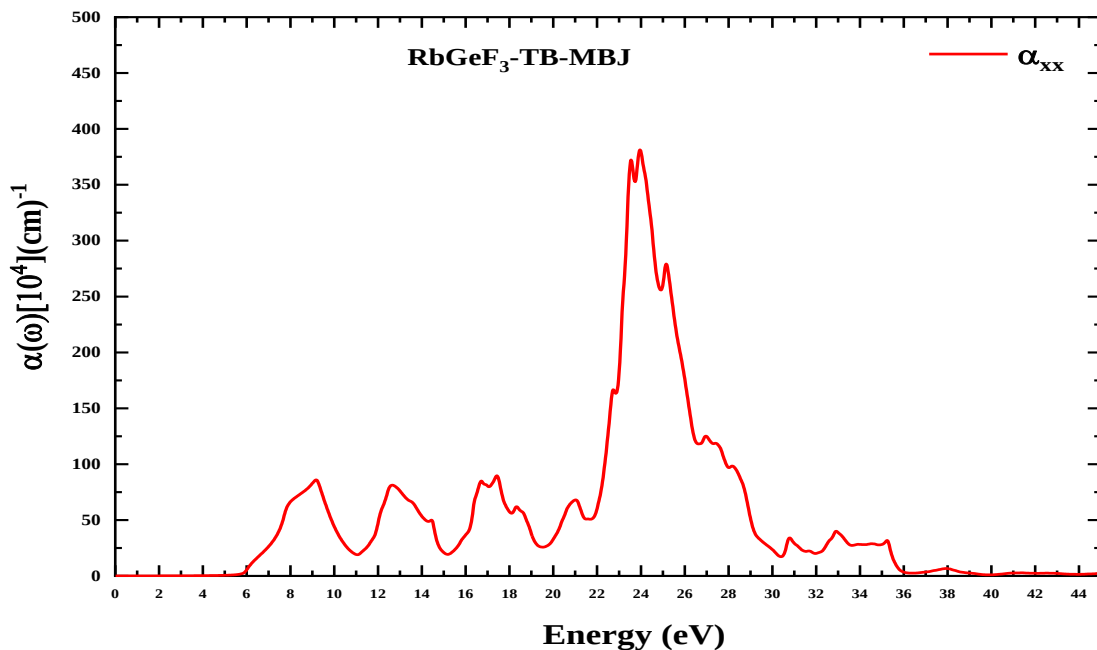


Figure (III.6) : Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du RbGeF₃ utilisant l'approximation TB-MBJ.

III-5-3. La conductivité optique $\sigma(\omega)$:

La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique [14]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$k(\omega) = -\left(\frac{i\omega}{4\pi}\right) \times \varepsilon(\omega) \quad (\text{III} - 15)$$

La Figure (III.7) représente les spectres de conductivité optique (ω) pour les matériaux fluoro-pérovskite RbGeF_3 . Les courbes de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ calculées sont affichées sur la Figure (III.7). Dépassent la gamme d'énergie des photons jusqu'à 16 eV, pour RbGeF_3 . Plusieurs pics critiques sont présentés dans la courbe caractéristique $\sigma(\omega)$ (Voir Figure 7), qui varient en conformité avec la bande interdite d'énergie et correspondent aux excitations Plasmon en vrac provoquées par les électrons qui passent de la valence à la bande de conduction. Les positions du pic principal et les largeurs totales de la conductivité optique pour RbGeF_3 .

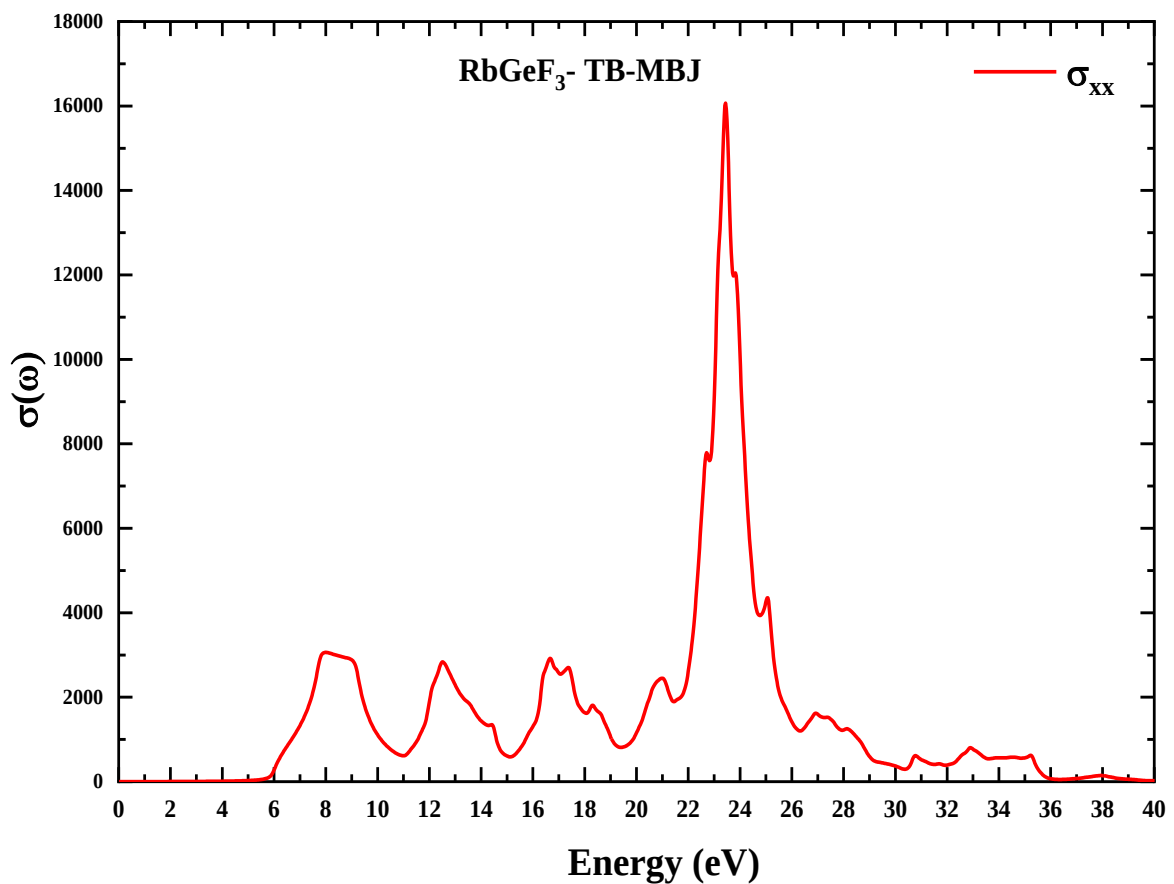


Figure (III.7) : La conductivité optique du RbGeF_3 en utilisant le schéma de Becke-Johnson modifié (TB-MBJ)

III-6. Conclusion :

D'après cette étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du RbGeF_3 nous pouvons conclure que l'importance de ses semi-conducteurs est due principalement à leurs valeurs appropriées de gap d'énergie. Des bons résultats par rapport l'expérimental ont été obtenus avec l'approximation TB-MBJ-GGA. Et dans le ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de certaines propriétés physiques de ces matériaux pérovskites. Particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particuliers ces utilisations comme une couches absorbantes dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] H. Benmhidi, Thèse de doctorat, Université Sidi Bel Abbes (2018).
- [2] Tyuterev, V. and N. Vast (2006). "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." *Computational materials science* 38(2): 350-353.
- [3] Shaposhnikov, V., et al. (2012). "Abinitio modeling of the structural, electronic, and optical properties of A II B IV CV2 semiconductors." *Physical Review B* 85(20): 205201.
- [3] Kocak, B., et al. (2017). "Structural and Thermoelectronic Properties of Chalcopyrite MgSiX_2 (X= P, As, Sb)." *Journal of Electronic Materials* 46(1): 247-264.
- [4] CHEDDADI, S., et al. (2017). "First-principle calculations of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of MgXAs_2 (X= Si, Ge) compounds." *Pramana-J. Phys* 89: 89
- [5] Xiao, J., et al. (2018). "Computational assessment of promising mid-infrared nonlinear optical materials Mg-IV-V_2 (IV= Si, Ge, Sn; V= P, As): a first-principles study." *Materials Research Express* 5(3): 035907.
- [7] Suh, C. and K. Rajan (2004). "Combinatorial design of semiconductor chemistry for band gap engineering: "virtual" combinatorial experimentation." *Applied surface science* 223(1-3): 148-158.
- [8] Onodera, K., K. Nishimura, et al. (1993). "High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFETs with Au/WSiN T-shaped gate." *IEEE Transactions on Electron Devices* 40(1): 18-24.
- [9] Zuppiroli, L. and M.-N. Bussac (2009). *Traité de la lumière*, PPUR presses polytechniques.
- [10] Segall, M., P. J. Lindan, et al. (2002). "First-principles simulation :ideas, illustrations and the CASTEP code." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717.
- [11] Kramers, H. (1927). "AttiCongr. Intern. Fisici, Como." *Como* 2: 545
- [12] Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). *Solid-state physics: introduction to the theory*, Partie 10 Optical Properties of Solids ,Springer Science & Business Media.

[13] Chahed Abbes, (2006). "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs chalcopyrites AgXY_2 ($X=\text{Al, Ga, In}$ et $Y=\text{S, Se, Te}$) ", thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes.

[14] M. Hadjab., et al. (2016). "Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys." Optik 127: 9280-9294.

Conclusion Générale

Dans ce mémoire, nous avons rapporté l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de la fluoro perovskite de type ABF_3 en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel auto-cohérente (FP-LAPW) sur la base de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les combinaisons des métaux alcalins ou alcalino-terreux A et des métaux de transition B sont telles que $A = Rb$; $B = Ge$. La méthodologie suivie a été discutée en détail au chapitre 2. Les propriétés électroniques étudiées dans ce travail concernent le calcul de la densité d'états (DOS) et des structures de bandes d'énergie ainsi que les propriétés optiques. La propriété optique est étudiée en calculant la fonction diélectrique complexe isotrope dépendant de la fréquence suivis de la conductivité optique du cristal en fonction de photon incident.

Les résultats de divers paramètres optiques sont discutés pour la pérovskite fluorée de combinaisons de type ABF_3 de métaux alcalins A et de métaux alcalins ou de transition B respectivement. Pour cela, la combinaison de A et B prise est telle que $A = Rb$ et $B = Ge$. La raison en est que, avec l'inclusion du potentiel mBJ dans nos calculs de paramètres optiques, les caractéristiques qualitatives dans les tracés de paramètres tels que les indices de réfraction, la réflectivité, les coefficients d'absorption, la perte d'énergie électronique, etc. ont des caractéristiques similaires à celles obtenues en utilisant Méthode TB-mBJ. Dans notre cas, nous avons constaté que les parties réelles et imaginaires des constantes diélectriques présentaient un comportement typique.

Nous avons travaillé sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des combinaisons de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux ou de transition de A et B avec la fabrication de fluor faisant des fluoro-pérovskites. Nous avons calculé plusieurs paramètres optiques pour ces systèmes grâce auxquels ils peuvent être utiles dans les applications techniques. Par exemple, ces systèmes de fluoro-perovskite sont réputés avoir de larges bandes interdites, ce qui peut avoir d'énormes applications dans les dispositifs optoélectroniques et les téléviseurs couleur. Ils se sont avérés avoir de larges bandes interdites allant de 2 eV à 7 eV (notre cas 3eV) et les transitions qui ont lieu à travers l'écart sont à la fois de type direct et indirect.

En conclusion, les fluoro-perovskites sont des isolants à large bande possédant à la fois des bandes interdites directes et indirectes qui ont été déduites à la fois des études GGA et mBJ.