

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PH/ENR/19/2024



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE
OPTION : Physique Energétique et
Energies Renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par : DAINECHE Oualieddine

Intitulé

**Propriétés électroniques de double pérovskites
pour Applications photovoltaïques**

Soutenu le / /2024 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président

Baaziz Hakim

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Rapporteur

Ghellab Torkia

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Examineur

Année universitaire : 2023/2024

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A mes parents qui ont toujours été là pour
moi tout au*

long de mes études.

A ma femme , mon soutien dans la vie

A mes frères et mes sœurs..

*A mes amis et tous ceux qui me sont
chers.*

*A tous ceux qui ont contribué de loin ou
de près à ce
travail.*

DAINECHE OUALI-EDDINE

Remerciements

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

Je remercie très sincèrement mon encadreur le Professeur Baaziz Hakim d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste. Je remercie sincèrement les membres du Jury: le Professeur CHARIFI Zoulikha, et le Dr Ghellab Torkia à l'université de M'sila pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leurs soutien et leurs encouragements.

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

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

Sommaire

Introduction générale	1
Référence	3

Chapitre I : Généralité sur l' Pérovskites

I-1 Introduction générale sur le photovoltaïque.....	5
I-2 Les différentes technologies photovoltaïques.....	5
I-2.1 Cellules solaires à base de matériaux Pérovskites hybrides halogénées.....	6
I-2.2 Structure cristalline des Pérovskites.....	6
I-2.2.1 Présentation générale de la structure Cristalline.....	6
I-2.2.2 Structure Pérovskite pour le photovoltaïque.....	7
I-2.2.3 <i>Pérovskite simplecation</i>	8
I-2.2.4 Pérovskite multi cations.....	10
I-2.2.5 Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites.....	10
I-2.2.5.1 Structure mésosporeuse et structure planaire.....	11
I-2.2.5.2 Structure planaire N-I-P directe.....	11
I-2.2.5.3 Structure planaire P-I-N inverse.....	13
I-2.3. Précurseurs et techniques de dépôt.....	13
I-2.3.1 Précurseurs pour Pérovskite MAPI.....	13
I-2.3.2 Précurseurs pour Pérovskite multi cations.....	14
I-2.4 Stabilité des cellules solaires Pérovskites.....	14
Références.....	15

Chapitre II : Formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1 Introduction	17
II-2 L'équation de Schrödinger.....	18
II-3 L'approximation de Born Oppenheimer.....	20
II-4 L'approximation de Hartree.....	20
II-5 Approximation de Hartree-Fock.....	21
II-6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II-6-1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	23
II-6-2 Les équations de Kohn-Sham.....	24
II.6.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	26
II.6.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT.....	27
II. 6.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	27
II.6.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	28
II.6.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	29
II.6.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule.....	30

II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	33
II.7 .1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	33
II.7.2 La méthode LAPW.....	35
II.7.3 La méthode LAPW+LO.....	36
II.7.4 La méthode APW+Lo.....	37
Références.....	39

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	41
III.2 Détail de calcul.....	41
III.3 La structure cristalline du composé.....	42
III.4 Propriétés structurales.....	43
III.5. Propriétés électroniques.....	45
III.5.1. Structure de bandes.....	45
III.5.2. Gap énergétique.....	47
III.5.3 Les densités d'états totales et partielles (DOS).....	47
Références.....	50

Conclusion générale.....	52
--------------------------	----

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Connus pour leurs propriétés électroniques et optiques, les semi-conducteurs interviennent dans tous les équipements électriques, électroniques et optiques [1].

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de plus utilisées par les physiciens [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. La DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4]. Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse

d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Ce mémoire à pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques de pérovskite Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 .

La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres. **Le premier chapitre** on présente de manière générale les matériaux pérovskite.

Dans **le second chapitre**, décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé GGA et l'approximation de la densité local (LDA). Au **troisième chapitre** nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques.

Finalement, une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées dans la dernière partie de cette thèse.

Références :

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

Chapitre I

Généralité sur l' Pérovskites

I-1 Introduction générale sur le photovoltaïque

Récolter l'énergie solaire, énergie propre et presque inépuisable, est une approche prometteuse pour résoudre le problème énergétique de l'Homme dans le monde. L'effet photovoltaïque (PV), découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel, permet de convertir l'énergie du rayonnement solaire en électricité. En 1954, le premier dispositif photovoltaïque à 5 % de rendement, a été présenté au Laboratoire Bell, en utilisant du silicium cristallin annonçant ainsi l'émergence de l'électricité photovoltaïque. De nos jours, l'énergie solaire fournit une petite fraction de l'énergie électrique totale générée. A titre d'exemple, la consommation d'électricité d'origine photovoltaïque en 2017 a représenté environ 2 % de la consommation d'électricité totale en France [source : www.edf.fr]. Toutefois, la part de l'énergie solaire est en train de croître considérablement ces dernières années.

Après plusieurs décennies de progrès, la technologie du silicium cristallin domine toujours le marché photovoltaïque mondial, avec respectivement 55 % et 36 % des parts de marché des modules de silicium polycristallin et monocristallin. Les 9 % qui restent sont répartis entre une variété d'autres technologies photovoltaïques, telles que les couches minces polycristallines, les semi-conducteurs amorphes, les cellules solaires à colorant (DSSC), le photovoltaïque organique, etc. [1]

I-2 Les différentes technologies photovoltaïques

Il existe aujourd'hui trois générations principales pour les technologies photovoltaïques. Les matériaux absorbeurs de ces cellules solaires peuvent être des semi-conducteurs inorganiques, organiques ou hybrides. La première filière réunit les technologies photovoltaïques de 1ère génération et comprend des cellules à base de silicium monocristallin ou de germanium, généralement dopés au phosphore ou au bore. Le rendement maximal de ces cellules largement commercialisées est limité par le rendement limite théorique. En effet, la quantité moyenne de rayonnement solaire qui atteint la Terre représente 51% de l'énergie totale entrante, calculé théoriquement par Shockley et Queisser (SQ). Toutefois, toute la lumière qui atteint une cellule solaire ne peut pas être utilisée pour produire de l'électricité. Une cellule solaire à base de silicium, peut convertir 33% de ces 51% de rayonnement en électricité. De manière

Générale, la capacité d'induire un courant électrique dans une cellule solaire dépend de la longueur d'onde de la lumière solaire et du band-gap du matériau semi-conducteur. La deuxième filière, dite deuxième génération, regroupe les systèmes photovoltaïques à couche mince. Dans cette filière, on retrouve les cellules au silicium amorphe hydrogéné, au tellure de cadmium (CdTe), au (di) séléniure de cuivre indium gallium (CIGS) et au sulfure de cuivre et d'étain-zinc (CZTS). Les technologies PV de troisième génération comprennent les cellules solaires à colorant (DSSC), les photovoltaïques organiques (OPV), le quantum dots et les Pérovskites. Ces nouvelles technologies doivent combiner plusieurs propriétés notamment des rendements élevés, une bonne stabilité et un faible coût de fabrication afin de pouvoir rivaliser avec la technologie silicium. Pour ces raisons, les recherches se sont focalisées durant ces dernières années sur les cellules solaires à base de matériaux Pérovskites

hybrides, grâce à l'augmentation spectaculaire des rendements mesurés [2].

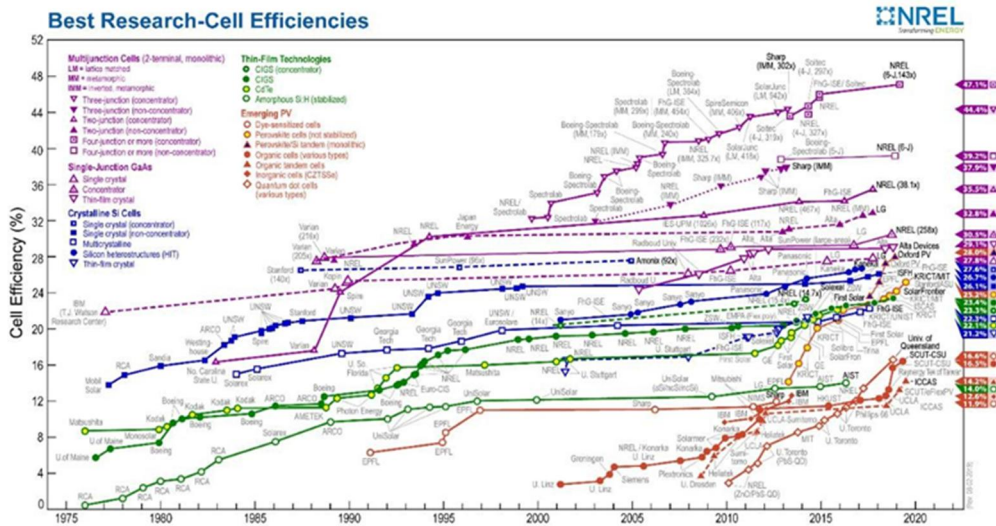


Figure I.1. Rendements de conversion certifiés des meilleures cellules solaires des laboratoires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques.

Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable(NREL).

Comme l'illustre la Figure 2, les cellules à base de Pérovskite ont montré une très grande évolution de leur rendement qui est passé de 2,2% à 25,2% entre 2006 et 2019, montrant une perspective intéressante pour leur commercialisation [3]. La première utilisation des Pérovskites dans le solaire a été dans les cellules à colorant, ou cellules de Graetzel. Cette cellule solaire à base d'électrolyte liquide avait un rendement de conversion (PCE) de 3% en 2009 et cependant n'avait pas attiré l'attention en raison de ses faibles rendements et stabilité. Trois ans plus tard, des cellules solaires à base de Pérovskite (tout solide) ont atteint un rendement de 10% ouvrant ainsi la porte à la course au rendement. Dès lors, grâce aux travaux de recherche intensifs déployés au cours des dernières années, les efficacités de ces cellules ont très rapidement évolué seulement quatre ans pour atteindre les 21% en 2015. A l'heure actuelle, le rendement record certifié est de 25,2% (cf. Figure 2), plaçant ainsi cette technologie parmi les meilleures des technologies actuellement présentes, et comme première candidate pour rivaliser avec la technologie du silicium dans un futur proche. Ces Pérovskites présentent de nombreux atouts pour le photovoltaïque et combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques tel que leur grande absorption optique, l'ajustement de la composition du matériau pour l'alignement des bandes d'énergie et un coefficient d'absorption élevé donc une grande longueur de diffusion des porteurs de charge. Cependant, malgré leur potentiel très prometteur, il reste encore des défis à relever qui freinent pour le moment leur commercialisation, notamment la stabilité à long terme vis-à-vis de la température, l'humidité et l'oxygène [4].

I-2.1 Cellules solaires à base de matériaux Pérovskites hybrides halogénées

I-2.2 Structure cristalline des Pérovskites

I-2.2.1 Présentation générale de la structure Cristalline

La minérale pérovskite, titanate de calcium (CaTiO3), nommé en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perovski, a été découvert pour la première fois en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav Rose. Cette

structure cristalline, dont la formule chimique générale ABX_3 peut accueillir une multitude de combinaisons élémentaires différentes, constitue la classe de minéraux la plus abondante sur Terre. Dans cette structure représentée à la Figure 3, le cation A occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions X, alors que le cation B se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X $[BX_6]^{4-}$ situés aux centres des faces du cube.

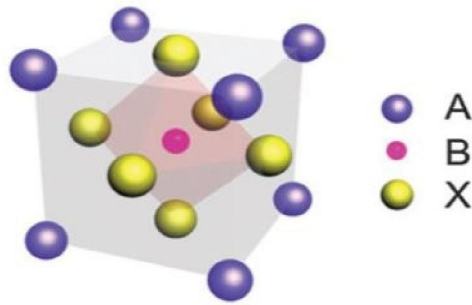


Figure I.2. Illustration de la structure cristalline ABX_3 de la Pérovskite [5]

I-2.2.2 Structure Pérovskite pour le photovoltaïque

Depuis les dix dernières années, l'utilisation des Pérovskites organométalliques hybrides a particulièrement suscité l'attention des chercheurs. Dans les matériaux Pérovskites utilisés comme couche active, dans les dispositifs photovoltaïques, A est un cation monovalent, B est un cation métallique bivalent et X est un anion halogène. On peut en déduire leur stabilité cristallographique et leur structure probable en considérant un facteur de tolérance t et un facteur octaédrique μ . Ici, test défini comme le rapport de la distance A-X à la distance B-X. Dans un modèle de sphère idéal, on trouve :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{et} \quad \mu = r_B / r_X$$

Où r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques des éléments A, B et X respectivement.

En général, les structures Pérovskites sont stables quand t est compris entre 0,813 et 1,0107 et μ compris entre 0,442 et 0,895. Par conséquent, toute combinaison d'ions compatibles peut former un cristal de Pérovskite

Le cation organique A agit comme un neutralisant de charge dans le réseau ABX_3 . Cependant, sa taille est importante et peut entraîner l'agrandissement ou la contraction de tout le réseau, ce qui peut entraîner des variations de la longueur de la liaison B-X. Si le cation A est trop grand, la structure Pérovskite 3D sera défavorable. Si ce cation est trop petit, le réseau formé sera trop contraint. Le cation du site A est typiquement $CH_3NH_3^+$, Cs^+ ou $H_2N-CH=NH_2^+$.

Le cation métallique B lourd divalent ayant un état d'oxydation (+II) le plus répandu pour l'application photovoltaïque est le Pb^{2+} . Il est possible de le substituer par un autre élément du même groupe, tel que le Sn ou le Ge. Le remplacement du Pb a suscité l'intérêt des chercheurs afin de s'affranchir du problème de toxicité. Néanmoins, le Pb reste le plus stable à l'état d'oxydation (+II), contrairement aux Sn et Ge, qui passent de l'état d'oxydation (+II) à l'état d'oxydation (+IV) facilement, ce qui justifie que les cellules à base de Pérovskite

contenant du Pb sont les plus stables et les plus performantes. Des mélanges de métaux ont été tentés, à titre d'exemple la Pérovskite $\text{MASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ réalisée en 2014, une modulation du gap est obtenue en fonction du ratio x de Sn.

L'ion X^- est un halogénure (Cl, Br ou I) et sa variation en genre une modification de l'énergie de bande gap de la Pérovskite, comme expliqué ultérieurement [6]

I-2.2.3 Pérovskite simplecation

Depuis le début des recherches sur les Pérovskites hybrid des halogénées, le matériau de formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, connu aussi sous le nom de MAPI, a été le plus couramment étudié. Dans cette structure, le cation organique A est le méthyl ammonium CH_3NH_3^+ (MA). La MAPI a montré être un excellent absorbeur dans les cellules solaires grâce à ses propriétés optiques et électriques. Dans ce matériau, le cation MA ne contribue pas directement à la modification de ses propriétés, qui sont plutôt pilotées par la liaison Pb-I. La MAPI possède une mobilité élevée des porteurs de charges ($\mu \sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). En outre, sa propriété de ferroélectricité intrinsèque améliore la séparation des charges. Après photo excitation de la MAPI, des excitons sont générés et se dissocient très rapidement (quelques picosecondes)

en porteurs libres grâce à leur faible énergie de liaison ($\sim 2 - 60 \text{ meV}$).

La MAPI possède une énergie de gap égale à 1,55 eV [36], très adéquate pour les applications photo voltaïques. Son absorption optique dépend de l'halogénure utilisé et l'énergie de bande gap décroît avec l'électronégativité des anions ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion. Les matériaux à faible énergie de gap sont obtenus par insertion de l'iode, tandis que ceux à plus grande énergie de gap sont obtenus par insertion de brome et passe à 2,2 eV pour la MAPbBr_3 . Il est possible alors de moduler ce gap en introduisant un mix d'halogénures (I et Br ou Cl et Br) pour élargir l'absorption sur tout le spectre solaire.

De plus, les paramètres de maille du réseau cristallin dépendent fortement de la taille de ces ions halogènes. Comme l'illustre la Figure 4(b), les rayons ioniques augmentent d'une manière linéaire avec les numéros atomiques, ce qui affecte les paramètres de maille de la Pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. Néanmoins, il faut noter que la structure Pérovskite avec un mix d'iode et de chlore est difficile à obtenir, étant donné qu'il n'est pas possible d'incorporer le Cl dans l'octaèdre PbI_6 .

La pérovskite MAPI peut aussi changer de structure cristallographique en fonction de la température. Il existe deux transitions de phase, conduisant à trois modifications structurelles distinctes : la phase γ à basse température, la phase β à température intermédiaire et la phase α à haute température. À basse température ambiante, la MAPI cristallise dans une structure orthorhombique (cf. Figure 5). Comme le montre le Tableau 1 au-delà de 162 K,

la MAPI cristallise dans une structure tétragonale et subit une transition de phase tétragonale-cubique vers 327 K [8].

Phase	Température (Kelvin)	Structure	Groupe d'espace
γ	< 162	Orthorhombique	P222 ₁
δ	162– 327	Téragonale	I4/mcm
α	> 327	Cubique	Pm3m

Tableau I-1: Transitions de phase de la MAPI

Le passage de la phase téragonale à la phase cubique, au-delà de 327 K, induit une dilatation de la structure (augmentation des paramètres de mailles) et expansion du volume (Figure 6). Néanmoins, les conditions thermiques dans lesquelles les cellules solaires fonctionnent pourront atteindre les 80°C ce qui rend l'étude des transitions de phase de ces matériaux (entre le cubique et le tétragonal) primordial car il se produit dans une gamme de température qu'une cellule solaire peut subir quotidiennement.

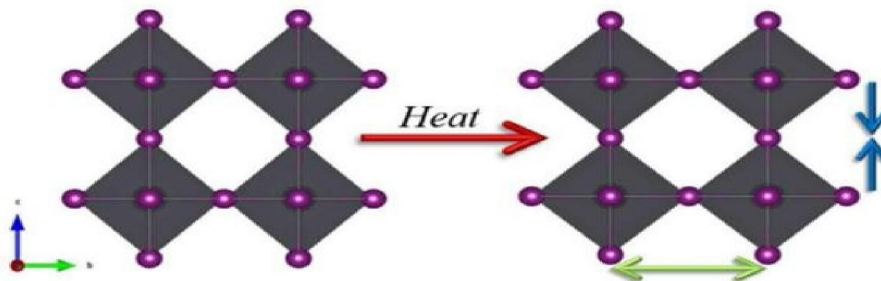


Figure 3. Illustration graphique de la modification des paramètres de maille de la MAPI après augmentation de la température[8]

Par conséquent, la dilatation thermique du matériau et son rôle dans la stabilité de la couche mince et du dispositif photovoltaïque, doit donc être prise en compte lors de l'optimisation des dispositifs [9]. Le comportement thermique de la MAPI en couche mince a été largement

Une autre Pérovskite simpléction intensivement étudiée a été la FAPI, obtenu en remplaçant le MA par un autre cation monovalent, le formamidinium $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA) pour former la Pérovskite FAPbI_3 . Cette Pérovskite de structure téragonale, possède une énergie de gap de 1,48 eV, soit 870 nm. Ce gap, inférieure à celui de la MAPI, décale l'absorption de la FAPI vers le rouge, permettant d'augmenter la collecte de la lumière du côté infrarouge du spectre solaire. Cependant, bien qu'elle possède plusieurs avantages dont son énergie de bande gap, la FAPI a tendance à se transformer soit en phase photo inactive dite delta ou « phase jaune », soit en phase dite alfa ou « phase noire » très sensible vis-à-vis de l'humidité.

I-2.2.4 Pérovskite multi cations

Dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques des Pérovskites hybrides ainsi que leurs stabilités, les recherches se sont focalisées sur le remplacement partie lducation organique MA par FA pour obtenir des composés de type $MA_xFA_{1-x}PbI_3$. Ce mix de cations organiques permet de cristalliser la FA dans la phase noire souhaitée et d'étendre l'absorption à des longueurs d'onde plus longues. Ainsi, les Pérovskites contenant unmixdecations ont attiré notablement l'attention durant les dernières années, étant donné que les pérovskites simple cation « pures » telles que les $MAPbX_3$, $FAPbX_3$ et $CsPbX_3$ ($X = Br$ ou I) présentent de nombreux inconvénients, liés principalement à leur faible stabilité thermique due à leur basse température de transition de phase autour de $55^\circ C$. Grace à la synthèse d'une pérovskite mixte $MAFAPb(I_{1-x}Br_x)_3$, Yang et al, ont pu fabriquer des cellules dont les rendements ont dépassé les 20 %.

Afin d'améliorer la cristallinité de la pérovskite mixte $MAFAPbI_3$, les recherches récentes se sont focalisées sur l'ajout d'une petite quantité de césium(Cs)au mélange MA/FA. Ce cation possède un rayon ionique de $1,81 \text{ \AA}$, ce qui est considérablement plus petit que MA ($2,70 \text{ \AA}$) ou FA ($2,79 \text{ \AA}$), et permet la stabilisation de la phase noire de la $FAPbI_3$ et la suppression des défauts de cristallisation. De plus, l'intégration du cation Rubidium Rb^+ , dont le rayon ionique est légèrement plus petit que celui du Cs^+ , a été proposée par M. Saliba et al, . Quatre combinaisons différentes de cations organiques ont été introduites : $RbFA$, $RbCsFA$, $RbMAFA$ et $RbCsMAFA$, le rendement le plus élevé étant celui de la combinaison $RbCsMAFA(20,6\%)$. Plusieurs structures de Pérovskite avec unmixdecations organique ont été étudiées, quelques exemples sont reportés à laFigure7. Les dispositifs les plus performants étaient ceux avec des Pérovskites ayant un facteur de tolérance de $0,94$ à $0,98$ (cerclerouge).

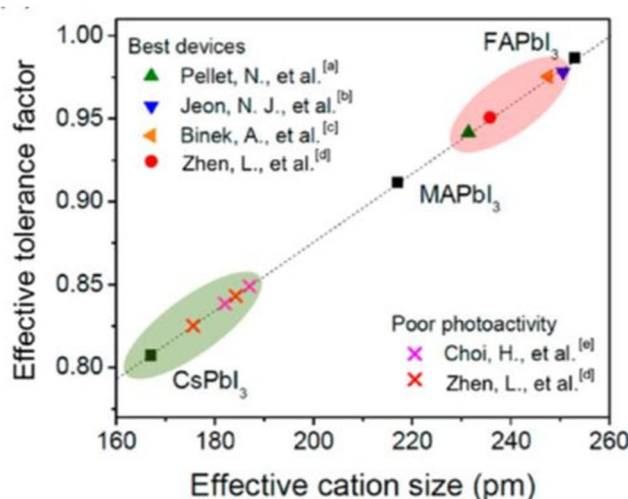


Figure 4. Résumé des facteurs de tolérance effectifs de différentes Pérovskites mixtes tirées de la littérature. (a) $MA_{0.6}FA_{0.4}PbI_3$, (b) $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ ($x=0,15$), (c) $MA_{0.13}FA_{0.87}PbI_3$, (d) $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ et [e] $MA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$ [9]

I-2.2.5 Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites

Il existe différentes architectures de cellules solaires à base de Pérovskite. À ce jour, deux principales architectures sont étudiées : la mésoporeuse et la planaire. Ces deux structures peuvent être de type N-I-P ou P-I-N. La Figure 6 une description des architectures qui existent et leur développement, ainsi quelles principaux

matériaux utilisés pour chaque type de structure.

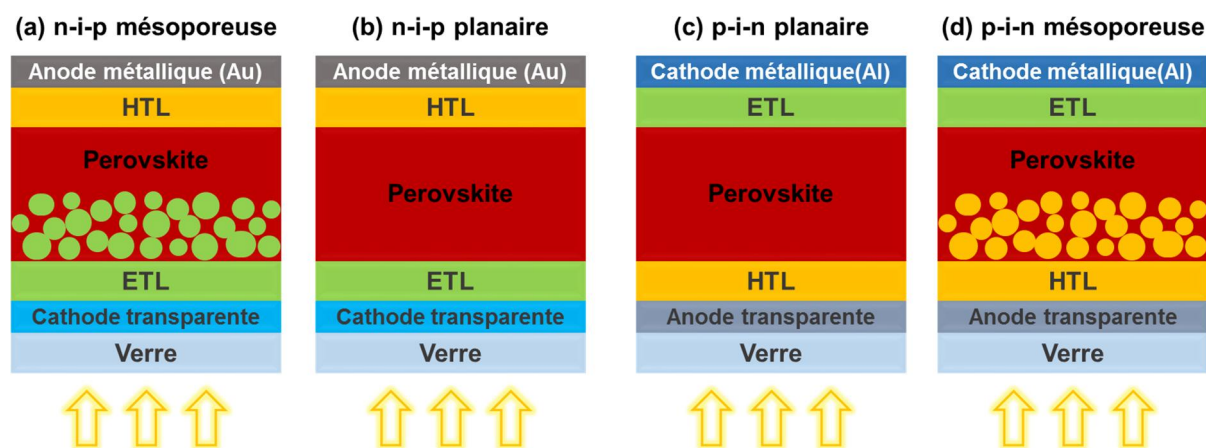


Figure 5. Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) structure mésoporeuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures mésoporeuse P-I-N[9]

I-2.2.5.1 Structure mésoporeuse et structure planaire

La première cellule solaire à base de Pérovskite, rapportée par le groupe de Miyasaka, adoptait la même structure que les cellules à colorants, et utilisait un électrolyte liquide. Depuis, cet électrolyte liquide a été remplacé par l'utilisation d'une couche d'oxyde métallique mésoporeuse (TiO_2 et Al_2O_3) comme support pour le dépôt de Pérovskite. Cette configuration mésoporeuse, illustrée à la Figure 8 (a), a permis l'obtention des premières cellules à rendements élevés. La morphologie de la pérovskite est dans ce cas principalement contrôlée par l'échafaudage mésoporeux sous-jacent, ce qui rend le dépôt de pérovskite facile et reproductible. Les principaux inconvénients de cette structure sont les faibles V_{oc} et la faible absorption de la lumière pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm. De plus, le dépôt de la couche mésoporeuse nécessite généralement un processus de recuit à haute température, ce qui est peu pratique pour la fabrication de dispositifs de grande surface sur des substrats flexibles. Par conséquent, en optimisant les interfaces et en contrôlant la croissance de la pérovskite, il a été possible de s'affranchir de la couche mésoporeuse tout en obtenant des rendements élevés. Des structures planaires, s'inspirant du photovoltaïque organique, ont ainsi été développées dans lesquelles la pérovskite est déposée entre deux couches semi-conductrices, une de type N dite couche de transport d'électrons (ETL), et une autre de type P dite couche de transport de trous (HTL). Ces structures planaires peuvent être classées en deux catégories : N-I-P directe ou P-I-N inverse, selon quelle couche de transport rencontre la lumière en premier. En raison des différences de traitement, l'architecture des dispositifs détermine le choix des matériaux de transport de charges (ETL et HTL) et de collecte (cathode et anode), les méthodes de préparation des matériaux correspondantes et, par conséquent, les performances des cellules. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'architecture planaire de type N-I-P.

I-2.2.5.2 Structure planaire N-I-P directe

Pour cette architecture, le TiO_2 nanoparticule a été utilisé en premier comme couche N. Un premier dispositif avec la structure FTO / TiO_2 / MAPbI_3 / P3HT / Ag a été réalisé par Boyen et al avec un PCE de 13,6% en utilisant une couche de TiO_2 traité à basse température. Les travaux de recherche ont montré que la composition

chimique et les conditions de traitement thermique sur la couche de TiO₂ avaient des effets critiques sur les performances du dispositif. Un grand travail a été consacré au remplacement de la couche de TiO₂ par une autre couche N pour obtenir un transport de charge efficace tout en optimisant la croissance de la pérovskite et le contrôle de la densité de défauts créée dans cette couche. En plus des couches N à base de TiO₂, d'autres matériaux ont également été mis au point, tels que les nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO), les nanocristaux de Sélénure de cadmium (CdSe), le dioxyde d'étain (SnO₂), les oxydes de tungstène (WO_x) et les couches organiques telles que le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC61BM). Après l'utilisation des couches minces de SnO₂ comme couche N par Tian et ses collaborateurs, les travaux de recherche se sont de plus en plus focalisés sur l'utilisation de cette couche N en utilisant différentes méthodes de dépôt et de préparation de solution : méthode de décomposition thermique, spin coating à partir de solution colloïdale ou dépôt de couche atomique (ALD). Plus récemment, l'efficacité des cellules à base de SnO₂ a été rapportée par le groupe de You en contrôlant avec précision la couche de passivation de surface de PbI₂ et l'efficacité certifiée a été de 20,9%. Les couches de transport d'électrons et de trous ont de multiples rôles dans les cellules solaires à pérovskite, notamment extraire sélectivement les porteurs de charges et minimiser la recombinaison des porteurs aux interfaces entre l'électrode et la couche de transport et entre la couche de transport et la pérovskite. Il est important de garantir un alignement correct des niveaux d'énergie entre ces couches et la pérovskite pour éviter les barrières énergétiques à l'interface qui pourraient entraver de manière significative l'extraction des porteurs de charge. La Figure 9 montre un récapitulatif des différentes couches ETL et HTL (oxydes métalliques et matériaux organiques) qui sont généralement adoptées dans l'architecture planaire de type N-I-P. De manière générale, la couche d'ETL doit avoir une bande de conduction (CB) alignée ou légèrement inférieure à celle de l'absorbeur Pérovskite. Une couche d'HTL devrait avoir une bande de valence (VB) plus faible, par rapport à la VB de la pérovskite. De plus, les positions minimales de la bande de conduction et maximale de la bande de valence devraient être également appropriées.

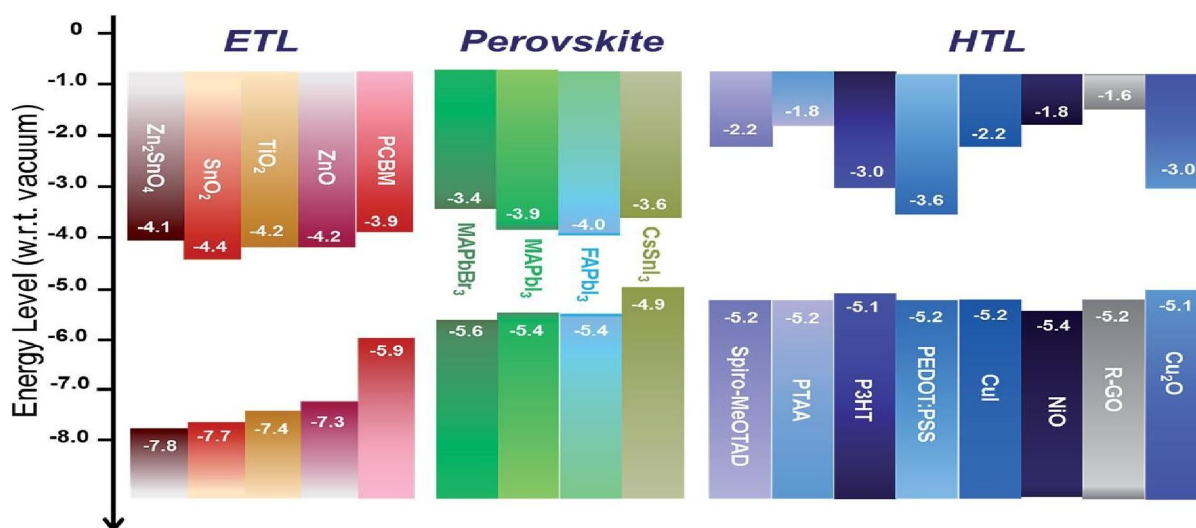


Figure 6. Illustration des valeurs de niveaux d'énergie par rapport au niveau de vide de différents matériaux ETL (à gauche), pérovskites et matériaux HTL (à droite), tirées de la littérature, dans des cellules solaires à Pérovskite. Ces valeurs peuvent changer en fonction des méthodes de dépôt et des traitements post-dépôt.

I-2.2.5.3 Structure planaire P-I-N inverse

Dans la structure P-I-N, la couche P (HTL) est déposée en premier sur le substrat verre / ITO, et est généralement un polymère conducteur de 50 à 80 nm d'épaisseur, tel que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) (PSS). La couche mince de pérovskite est ensuite déposée sur la couche HTL et le dispositif est complété en déposant la couche N (ETL) au-dessus de la pérovskite. Cette couche, de manière générale, est une couche organique, typiquement le PCBM d'épaisseur de 10 à 60 nm et une cathode en métal (Al / Ag). Récemment, les efficacités du dispositif ayant une architecture P-I-N planaire ont considérablement augmenté grâce à l'utilisation de méthodes de préparation plus avancées et au développement de cette structure qui a utilisé des couches inorganiques tels que les oxydes de Nickel (NiO) et de Zinc (ZnO), ce qui a permis d'élargir le choix des couches HTL.

I-2.3. Précurseurs et techniques de dépôt

Les performances électriques des cellules solaires à base de couche mince sont principalement déterminées par la qualité du film de l'absorbeur. Afin de réaliser des couches pérovskites de haute qualité avec une morphologie uniforme et une bonne cristallinité, il est indispensable de contrôler la composition des couches et des interfaces. Cela peut être piloté par les techniques de dépôts, la nature des précurseurs, l'ajout d'additifs et les conditions de traitements des couches.

I-2.3.1 Précurseurs pour Pérovskite MAPI

une solution de précurseurs pour la pérovskite MAPI est préparée en mélangeant les halogénures organiques, l'iodure de méthylammonium (MAI) ou le chlorure de méthylammonium (MACl) et le sel de plomb (PbI_2 ou $PbCl_2$), en ratio 3:1 entre l'iode et le plomb, dans du γ -butyrolactone (GBL), du diméthylformamide (DMF) ou du diméthylsulfoxyde (DMSO). En variant les ratios des précurseurs, il est possible d'obtenir des structures de pérovskite variables plus ou moins riches en MAI.

L'introduction du chlore dans les couches minces de MAPI est possible en utilisant le $PbCl_2$ ou le MACl dans les précurseurs. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la compréhension du rôle du chlore étant donné que sa présence est très bénéfique et a un impact positif sur la croissance et la morphologie, augmentant la taille et la texture des cristallites. En outre, une quantité infime de chlore améliore considérablement les propriétés électriques de la MAPI, en augmentant la longueur de diffusion des électrons et la durée de vie des porteurs de charge. La mobilité des électrons a été améliorée de $9,21 \times 10^{-6}$ à $3,88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle des trous de $1,75 \times 10^{-5}$ à $3,48 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par introduction du Cl en utilisant la technique de recuit à la vapeur d'acide chlorhydrique. De même, de nombreuses recherches ont prouvé que l'incorporation de Cl était bénéfique pour la réduction de l'effet d'hystérésis. Cependant, les mécanismes menant à un tel comportement ne sont pas encore bien établis. La question de savoir si le chlore est incorporé dans la structure de $MAPbI_3$ a longtemps été sujet à débat. Les miscibilités des solutions de PbI_2 / MACl ou $PbCl_2$ / MAI ont été étudiées par Franz et al, et ont montré que le remplacement de l'iode par du chlore dans la structure $MAPbI_3$ était limité à 2,2% en moles, la limite étant de 1,3% en moles pour la substitution du chlore par l'iode dans la pérovskite chlorée $MAPbCl_3$.

I-2.3.2 Précurseurs pour Pérovskite multi cations

La maîtrise de la morphologie, de la cristallinité et de la qualité de la couche devient plus complexe dans le cas des pérovskites multi cations, mettant en jeu plus que 5 précurseurs différents. Les recherches ont commencé avec des mélanges de cations organiques MA / FA et des mix d'halogénures I et Br ou Br et Cl, pour atteindre des systèmes plus complexes tels que (Cs/FA/MA)Pb(I/Br) ou encore (Rb/Cs/FA/MA)Pb(I/Br). Pour le système triple cations le plus répandu, la solution de précurseur est formée par différentes solutions : CsI, FAI, MABr, PbI₂ et PbBr₂. Une étude a montré la corrélation entre le temps de vieillissement de la solution des précurseurs triple cations et les performances électriques des dispositifs ainsi que la qualité cristalline du film pérovskite . Une solution de précurseur vieillie pendant un temps optimal était dépourvue de gros agrégats colloïdaux, tandis que d'autres (plus courtes ou plus longues que le temps optimal) contenaient des agrégats de la taille d'un micron. Il est probable que les effets du vieillissement des solutions de précurseurs varient selon les types de précurseurs utilisés. Les conditions de préparation des solutions et leur durée de vieillissement ne peuvent pas être directement appliquées à une autre solution et une compréhension de la chimie de la solution spécifique au matériau est nécessaire. Récemment, une étude a montré l'effet d'ajout du chlore dans les précurseurs des pérovskites multi cations et sera détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

I-2.4 Stabilité des cellules solaires Pérovskites

Pour être commercialisées sur le marché, les cellules solaires à base de pérovskite doivent présenter, en plus de leur rendement élevé, une longue durée de vie sur plusieurs années, ce qui n'a pas encore été atteint à l'heure actuelle. Les principales causes de dégradation des cellules solaires peuvent être liées à divers facteurs externes tels que l'humidité, l'oxygène, la température et l'illumination ainsi qu'à des facteurs intrinsèques internes tels que la migration des ions au sein des différentes couches et les réactions aux interfaces. Par conséquent, il est primordial de comprendre comment et pourquoi ces matériaux se dégradent pour définir les mécanismes de leur dégradation. Une telle compréhension est primordiale pour améliorer la stabilité intrinsèque et extrinsèque des matériaux pour une fabrication de dispositifs plus stables.

Il faut noter que grâce aux travaux de recherche, la stabilité est largement améliorée depuis le début des travaux sur ces cellules, commençant par la MAPI et arrivant aux multi-cations. En 2011, les dispositifs perdaient environ 80% de l'efficacité initiale après 10 min de vieillissement . En 2012, la stabilité a été remarquablement améliorée, passant de quelques minutes à plus

de 500 heures en utilisant une architecture N-I-P avec une couche P à base de spiro-MeOTAD[10]. Dans cette partie, nous présentons les facteurs de dégradation des cellules à base de pérovskite vis-à-vis de l'humidité, la température et l'illumination, en décrivant les principaux mécanismes de dégradation illustrés dans la litt

Références :

- [1] M. A. Green, "Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics," *Nat. Mater.*, pp. 23–34, 2016.
- [2] S. D. Stranks., "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding," *Science* (80-. pp. 341–345, 2013.
- [3] C. Zuo et al., "Advances in Perovskite Solar Cells," *Adv. Scipp.* (1–14), 2016,
- [4] P. Docampo "A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics," *Acc. Chem. Res.*, pp. 339–346, 2015.
- [5] H. Kim, "Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: Roles of interfacial layers," *Energy Environ. Sci.*, pp. 12–30, 2016.
- [6] T. M. Brenner, "Hybrid organic - Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties," *Nat. Rev. Mater.*, pp. 1–16, 2016.
- [7] V. Adinolfi, "The In-Gap Electronic State Spectrum of Methylammonium Lead Iodide Single-Crystal Perovskites," *Adv. Mater*, pp. 340–341, 2016.
- [8] T. J. Jacobsson., "Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction," *Inorg. Chem.*, , 2015.
- [9] L. K. Ono et al., "Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017.
- [10] H. S. Kim et al., "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," 2012.

Chapitre II

Formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1 Introduction

Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les constantes de mailles à l'équilibre, la résistance à la compression uniforme (bulk modulus), les phonons, les températures et pressions de transition de phases. Ainsi la caractérisation de ces propriétés pour décrire un solide est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un solide. L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide [1].

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [2] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\psi(r_1^{\rightarrow}, r_2^{\rightarrow}, \dots, r_N^{\rightarrow})$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [2] d'une part et Kohn et Sham [3] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la DFT. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présenterons brièvement son implémentation dans un code d'ondes planes en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4,5], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [5,6] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [7]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [8] : Ondes

planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II-2 L'équation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\psi(\{r_i\}, \{R_j\}) = E\psi(\{r_i\}, \{R_j\}) \quad (\text{II.1})$$

(II.1) H est l'opérateur hamiltonien du système, $\psi(\{r_i\}, \{R_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{R_j\}$ celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{r_i\}, \{R_j\})$, Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de

Schrödinger indépendante du temps se simplifie selon :

$$H_T \psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = E \psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\})$

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes V_T . L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{II. 4})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (\text{II. 5})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 6})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II. 7})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II. 8})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E \psi \quad (\text{II.9})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utiliser sont

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

II-3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [9], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante [10] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \tag{II.10}$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \tag{II.11}$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \tag{II.12}$$

A cause des interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

II.4 L'approximation de Hartree :

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction

électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement que pour un seul électron. Douglas Hartree (1927) [11] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement incomplet. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II.13})$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique. La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP))

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2, \dots; x_n) = |\varphi(x_1)\varphi(x_2)\dots\varphi(x_n)| \quad (\text{II.14})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [12]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [13]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock » prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.5 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange; en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle

prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [14] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où

$$\psi_j = \varphi_j(r_j) \alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{II.17})$$

Avec ζ_i la variable de spin $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$ et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j) \quad (\text{II.18})$$

II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité [15,16,17]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [18].

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec $\hbar = m = e = 1$, m étant la masse de l'électron et A la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [2], la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à

N corps (électrons autour des noyaux) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, la DFT ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie " multi corps ". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

II-6-1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [19] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1) Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale

2) Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond}

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK} + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \tag{II.17}$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

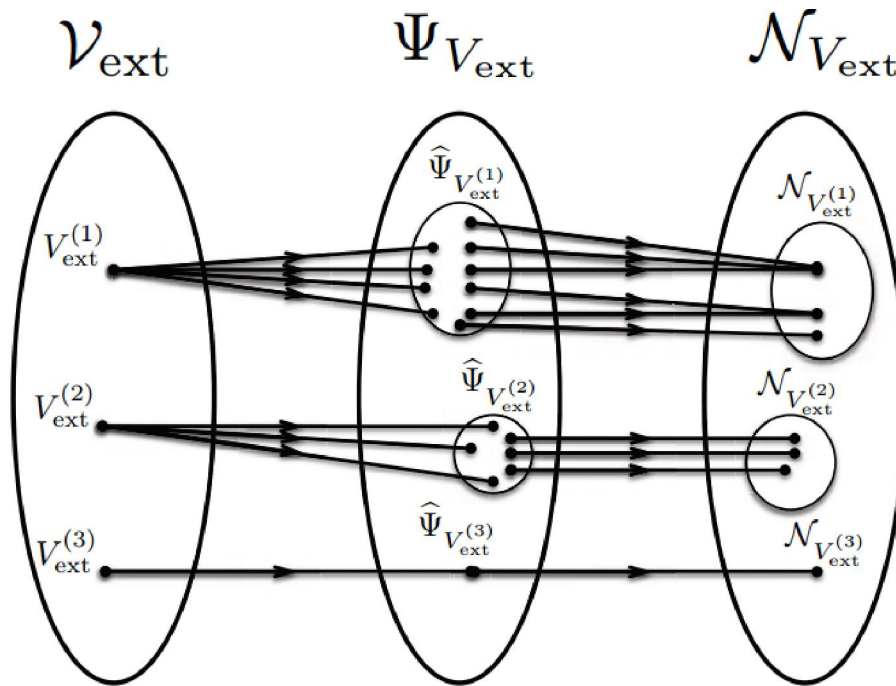


Figure II.1 Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes (V_{ext}), des fonctions d'onde ($\Psi_{V_{ext}}$) et des densités ($\mathcal{N}_{V_{ext}}$).

II-6-2 Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham [20] ont proposé de considérer un système modèle de N particules sans interaction tel que, plongé dans un potentiel effectif V_{eff} , sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel. Le système modèle est ainsi représenté par l'Hamiltonien effectif et par la fonction d'onde de l'état fondamental, ceci implique des équations de particules indépendantes obtenues en regroupant tous les termes compliqués et difficile à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$:

$$E_{KS} = E[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \quad (II.18)$$

T_s est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_s[n] = \langle \psi | T_e | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (II.19)$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vu tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(\mathbf{r})$. L'exception de T_s qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité, par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde en ainsi l'équation variationnelle :

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \phi^*(\vec{r})} = \frac{\partial T_s}{\partial \phi^*(\vec{r})} + \left[\frac{\partial E_{ext}}{\partial n(\vec{r})} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\vec{r})} \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r})} \right] \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \phi^*(\vec{r})} = 0 \quad (II.20)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation Ceci donne la forme de Kohn-Sham

pour les équations de Schrödinger :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \phi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (II.21)$$

ε_i représente les valeurs propres et H_{KS} est l'Hamiltonien effectif

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}$$

Les équations (II.21)-(II.23) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultante. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition qu' $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn

$$E_{xc}[n] = E_{HK}[n] + -(T_s[n] E_{Hartree}[n]) \quad (2.22)$$

Ou plus explicitement

$$E_{xc} [n] = \langle T \rangle - T_s [n] - E_{Hartree} [n] \tag{2.23}$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$$

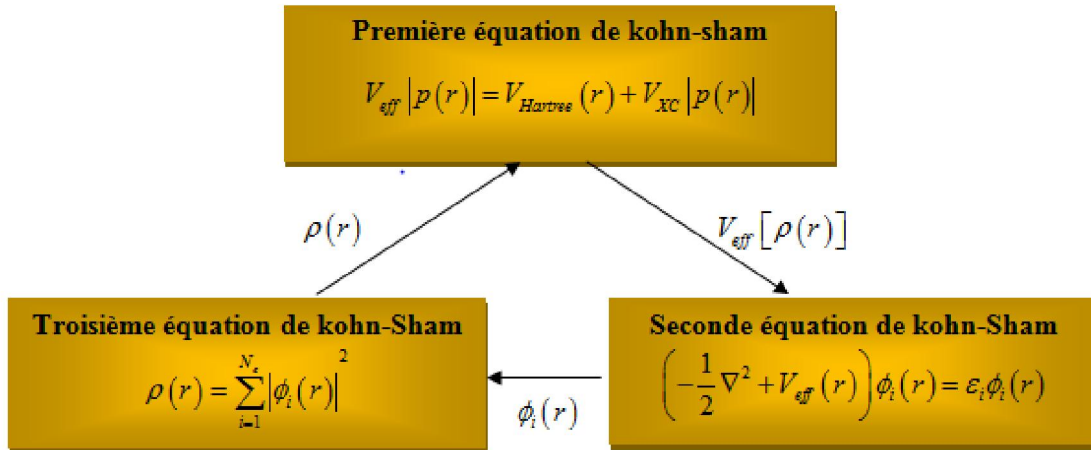


Figure (II.2): Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II.6.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Shama permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnu eau sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$. Afin de résoudre les équations de Kohn – Sham, diverses fonctionnelle d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées .Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Densité Approximation) [21,22] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelle ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation propose au niveau LDA. Ces fonctionnelle constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelle utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 1 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau)

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride (orbitales occupées)	Echange exacte, $ \nabla_n(\vec{r}) , n(\vec{r})$
Meta-GGA(densité d'énergie cinétique)	$ \nabla n(\vec{r}) , \Delta n_{i\sigma}(\vec{r}), \tau(\vec{r})$
GGA (gradient de la densité)	$ \nabla n(\vec{r}) , n(\vec{r})$
LDA (densité locale)	$n(\vec{r})$

Tableau II- 1 : Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelle d'échange-corrélation

II.6.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

II. 6.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Densité Approximation), proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique *locale*³ On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (voir Figure II.2). . La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II.27) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.25}) \text{ Où}$$

le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.26})$$

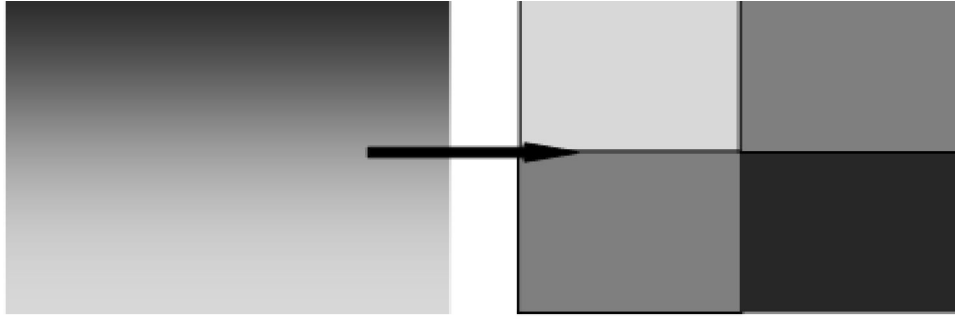


Figure II.3. Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [Lee (2012)]

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé ; il s'agit de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarise Densité Approximation, LSDA) [Perdew (1981); Perdew (1992)]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.27})$$

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations. Elle ne marche plus aussi pour les électrons fortement localisés (d et f). Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, metaGGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets

II.6.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient [23,24] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité *exacte*¹⁰. Dans le cadre de cette méthode, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.28})$$

Dans la GGA, l'échange et la corrélation sont traités séparément, comme dans le cas de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II.29})$$

Les approximations pour les deux termes (l'échange et la corrélation) sont recherchées individuellement. La partie d'échange de la GGA est celui qui a reçu plus d'attentions, contrairement à la LDA. De manière générale, l'énergie d'échange GGA s'écrit sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr \quad (\text{II.30})$$

$$s_\sigma(r) = |\nabla\rho_\sigma(r)| / \rho_\sigma^{4/3}(r) \quad (\text{II.31})$$

$F(s_\sigma)$ est une fonction du gradient réduit s_σ . Les fonctionnelles de corrélation GGA possèdent des formes analytiques encore plus

compliquées et la physique sur laquelle elles se reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on cite comme exemples la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86 [25]. Les paramètres qui composent son expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de Néon. Celles de Perdew-Wang (PW91) [26] et Perdew-Bourke-Ernzerhof (PBE) [27]. Ces dernières sont basées sur les propriétés exactes sans l'aide des paramètres empiriques. La plus populaire des fonctionnelles de corrélation est celle proposée par Lee-Yang-Parr (LYP) [28], elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électrons et elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [29] de densité de spin σ . $s_\sigma(r)$ peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité.

II.6.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [30], a été récemment publiée par Tran et Blaha [31]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k. Tran et Blaha [32] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [33] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). 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. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [34] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.32})$$

Avec :

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

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \text{ : est La densité de l'énergie cinétique.}$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \text{ : est le potentiel de Becke-Roussel}$$

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [33] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans la dernière équation a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla \rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r}), t_{\sigma}(\vec{r})$ tandis que le terme $b_{\sigma}(\vec{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.33})$$

Dans l'équation (II. 34), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$ [34] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.34})$$

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$), V est le volume de la cellule unitaire du système [23].

II.6.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la

représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.35})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit:

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{II.36})$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.37})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités

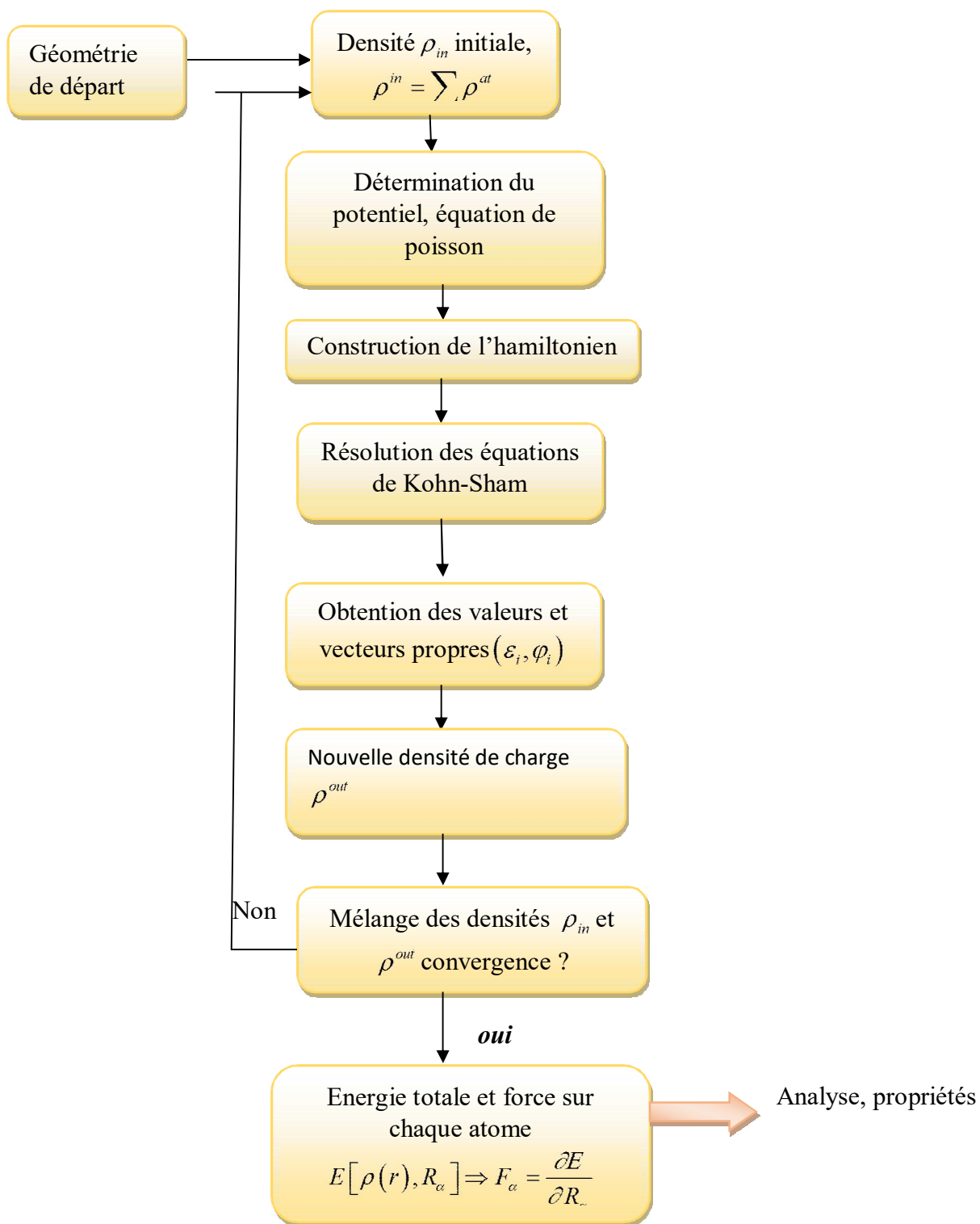
ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.38})$$

i: représente la i itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [36]. (Tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la Figure (II-4).



II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater a développé la méthode APW (Augmente Plane Wave) [37]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions, illustré sur la Figure II-1.

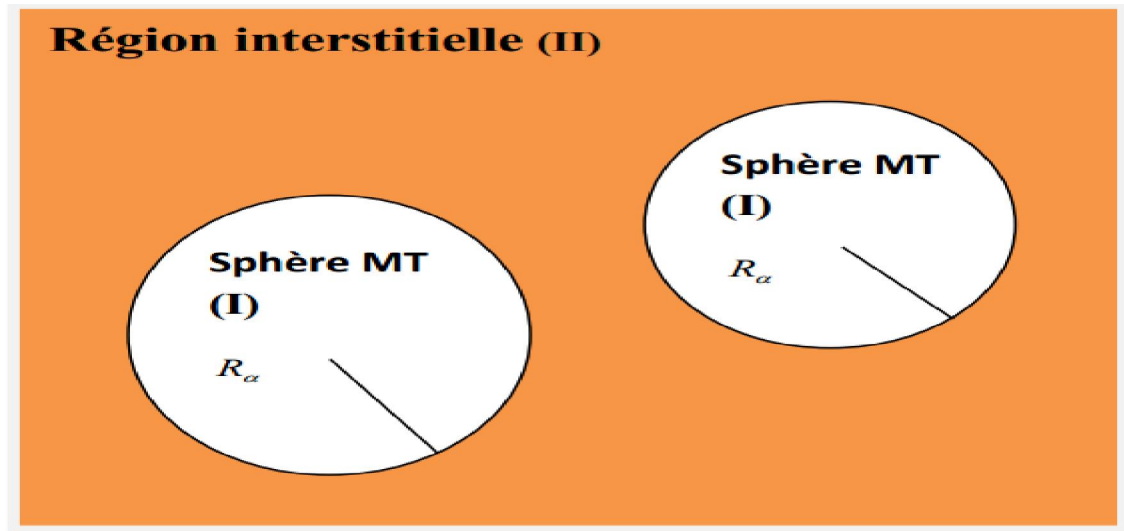


Figure II.4:Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

La fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ est alors de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r \succ R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r \prec R_\alpha : r \in I \end{array} \right.$$

(II.40)

Ω : le volume de la cellule

R_α : Représente le rayon de la sphère MT

C_G et A_{lm} : les coefficients de développement lm

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

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

par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.39})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [38] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.40})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Slater a justifié le choix de ces fonctions en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; les fonctions radiales sont quant à elles des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Afin d'assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} sont développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. On obtient donc la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.41})$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG. Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variation els de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par Gde viennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la

bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_1(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.40). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $U(R)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, proposées notamment par *Koelling*⁴² et Andersen. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l'(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.7.2 La méthode LAPW

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (Equation (3.38)) et la fonction doit $U_l(r) Y_{lm}(r)$ satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.42})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Dans les sphères, les fonctions LAPW sont mieux

adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U'_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U'_l + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.44})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais la méthode LAPW entraîne une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. Malgré cet inconvénient, les fonctions LAPW forment une base qui permet, avec une seule valeur d'énergie E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler⁴³ ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation est mieux traitée (dès $N > 2$). Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh⁴⁴ a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales (LO) à la base sans augmenter l'énergie de troncature ($E_{cut-off}$) des ondes planes : c'est la méthode LAPW+LO.

II.7.3 La méthode LAPW+LO

Les fonctions U_l et U'_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même (nombre quantique secondaire), et, par conséquent, on prend le risque de

confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité avec la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas toujours possible. On doit donc choisir un grand rayon de sphère (en général, la convergence des calculs est assurée pour $7 \leq R_\alpha G_{\max} \leq 9$)

Notons que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l . Ceci introduit donc une nouvelle méthode, la méthode LAPW+LO, qui correspond à l'utilisation d'une troisième classe de fonctions de base, les orbitales locales (LO). Cette méthode permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Outre le traitement des états de semi-cœur, les orbitales locales (LO) peuvent être aussi utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

II.7.4 La méthode APW+Lo

Avec la méthode APW, la difficulté était la dépendance de la base par rapport à l'énergie. Cette difficulté est partiellement supprimée avec la méthode LAPW+LO dans la mesure où une base de plus grande taille est utilisée, au prix d'un temps de calcul plus long. Selon la méthode APW+Lo développée par Sjöstedt et al.⁴⁵ la base utilisée devient indépendante de l'énergie. Une base APW standard est utilisée, mais en considérant maintenant U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description adéquate des fonctions propres. Ainsi, afin de s'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, on ajoute des orbitales locales notées ici « lo » (et non plus « LO » comme dans la méthode LAPW+LO). La différence entre ces deux types d'orbitales réside dans le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k , et sont désormais déterminés par la condition que les orbitales « Lo » sont normalisées et nulles en limite de sphère. Ainsi, tout comme les orbitales APW, les orbitales «Lo» sont continues en limite de sphère et leurs dérivées premières sont discontinues. Avec cette nouvelle méthode, la taille de la base est considérablement réduite (environ 50%) conduisant à un gain spectaculaire en temps de calcul.

Les principales implémentations possibles de la DFT sont résumées sur le schéma ci-après :

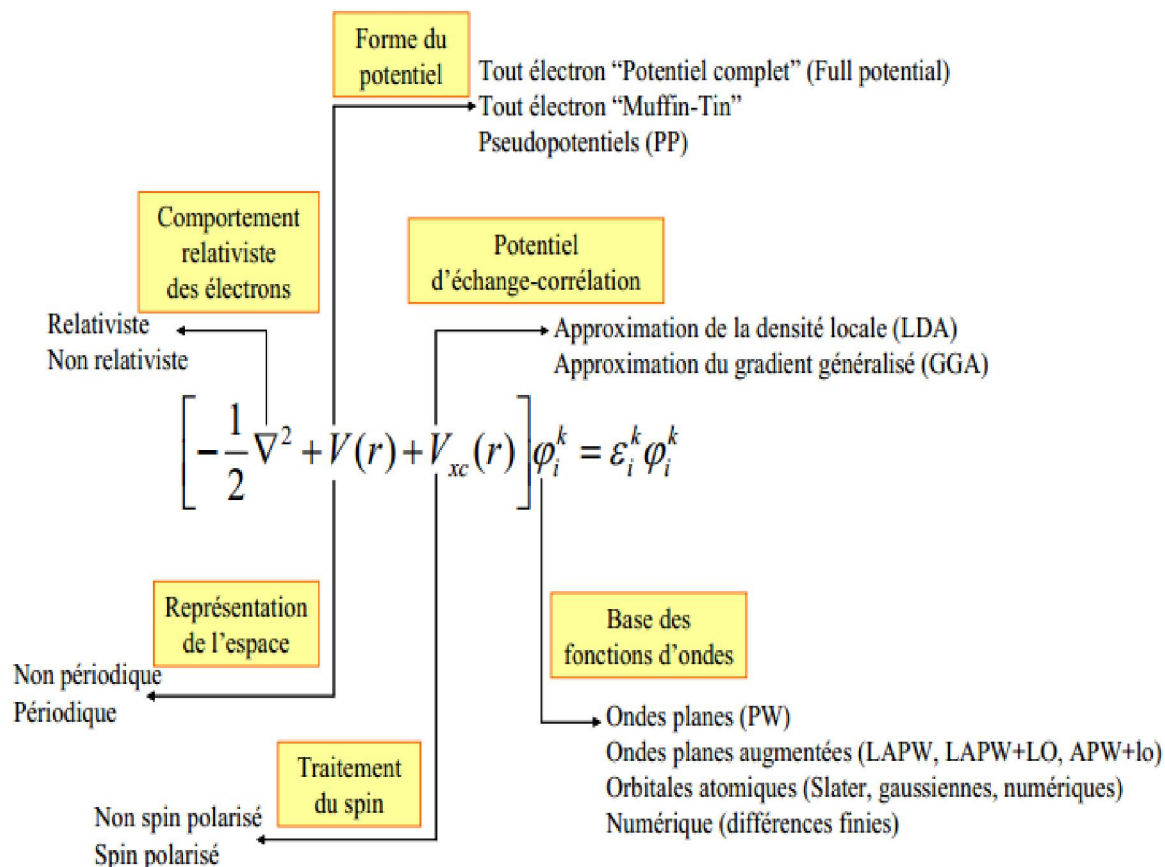


Figure II.5 : Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Références :

- [1] A. Schrodinger, Ann Physik, vol. 79, p. 361, 1926.
- [2] P. Hehnberg et W. Kohn, Phys. Rev .B, vol. 163, p. 864, 1964
- [3] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev .A, vol. 140, p. 1133, 1965.
- [4] F.Block, Z.Phys.52 ,555, (1928).
- [5] J. Slater, Quantum Theory of Molecules and solids,(1965).
- [6] C.Herring, Phys.Rev.57 ,1169(1940).
- [7] J.C.Slater,Phy.Rev.51,8460, (1937).
- [8] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [9] M. B. Kanoun, 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, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004).
- [10] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [11] S. Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [12] M. MA. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord, 1984.
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)
- [14] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [15] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [16] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York 1989.
- [17] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications. University of Oxford, England.
- [18] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [19] J-y.Xie et al .I acta Materialia (2005)

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction :

Au de ce chapitre nous allons utiliser le code wien2k qui est appliqué aux semi- conducteurs binaires Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 pour calculer les propriétés structurales (les paramètres du réseau) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état) de ces semi-conducteurs.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA.

III.2 Détail de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3].

-Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{mt} .
- La région interstitielle (la région qui reste).

-Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par **perdew** et **Wang** [4].
- L'approximation du gradient généralise (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **perdew**, **Burke** et **Ernzerhof** [5].

Développée par Tran et Blaha [6], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap [7].

Comme mentionner précédemment la structure cristalline de la phase zinc-blende est défini par paramètre a , avec un groupe d'espace $N^\circ \text{Fm}3m (225)$.

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $G_{\max} = 12$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{mt} * k_{\max}$ (R_{MT} est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le K_{\max} est la valeur de coupure pour les ondes plane).

Les valeurs des paramètres importants utilisés dans nos calculs ont été déterminées par des tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin ainsi que le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{\max}$. Les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs sont représentés sur le Tableau (III-1).

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K points	$R_{mt}(\text{Cs})$	$R_{mt}(\text{Ge})$	$R_{mt}(\text{Br})$	$R_{mt}(\text{Si})$
Cs₂GeBr₆	GGA	8	1000	2	2	2	2
	LDA	8	1000	2	2	2	2
Cs₂SiBr₆	GGA	8	1000	2	2	2	2
	LDA	8	1000	2	2	2	2

Tableau (III-1) : Les différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés **Cs₂GeBr₆** et **Cs₂SiBr₆**

III.3 La structure cristalline du composé :

Les composés **Cs₂GeBr₆** et **Cs₂SiBr₆** cristallisent dans une structure avec le groupe d'espace $225(Fm - 3m)$. Dans cette structure la maille conventionnelle contient neuf atomes occupant les positions suivantes : **Cs₂GeBr₆** ($x=0.5$, $y=0.26973600$, $z=0$) et **Cs₂SiBr₆** ($x=0$, $y=0$, $z=0.22389900$); l'unité de longueur étant le paramètre de maille (a).

La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau (III-2).

Élément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Cs	Z=55	[Cs] : [Xe]6s ¹
Ge	Z=32	[Ge] : [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Br	Z=35	[Br] : [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
Si	Z=14	[Si] : [Ne] 3s ² 3p ²

Tableau (III-2) : Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure **Cs₂GeBr₆** et **Cs₂SiBr₆**

La représentation schématique de la structure Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 des matériaux considérés est donnée sur la Figure (III-1) :

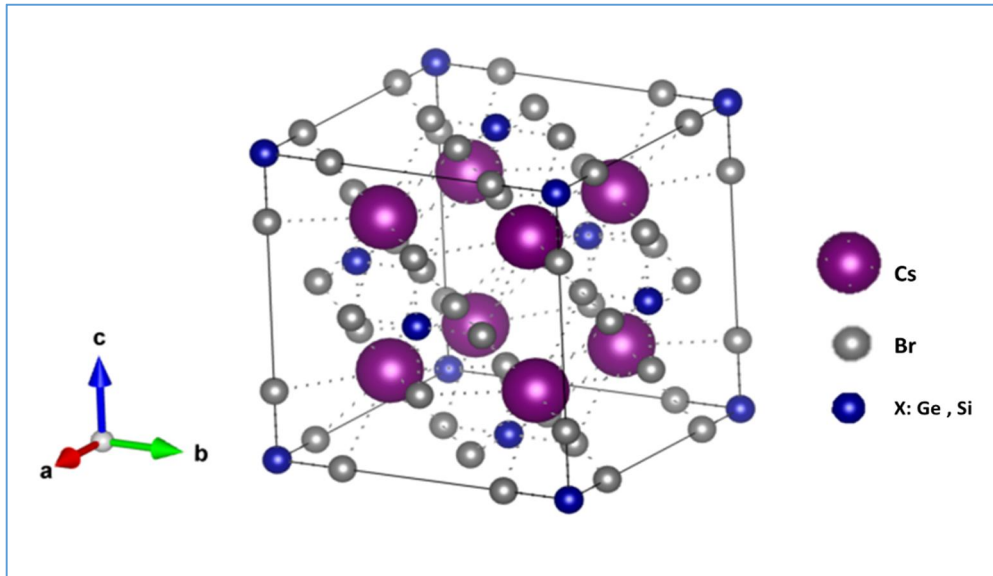


Figure (III-1) : La maille conventionnelle de la structure cubique à face centre des matériaux Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6

III.4 Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est la première étape que nous avons effectuée, l'optimisation de cette étape s'effectue en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux. Ces paramètres sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan [8] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où : E est l'énergie totale, E_0 est l'énergie à l'équilibre, V est le volume de la maille, V_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation suivante :

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

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \tag{III-3}$$

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' Pour Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 . Les paramètres de mailles a sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de dans la phase structure en fonction du volume. La variation de l'énergie des composés considère en fonction du volume ainsi que calculés par deux approximations LDA et GGA sont représentées

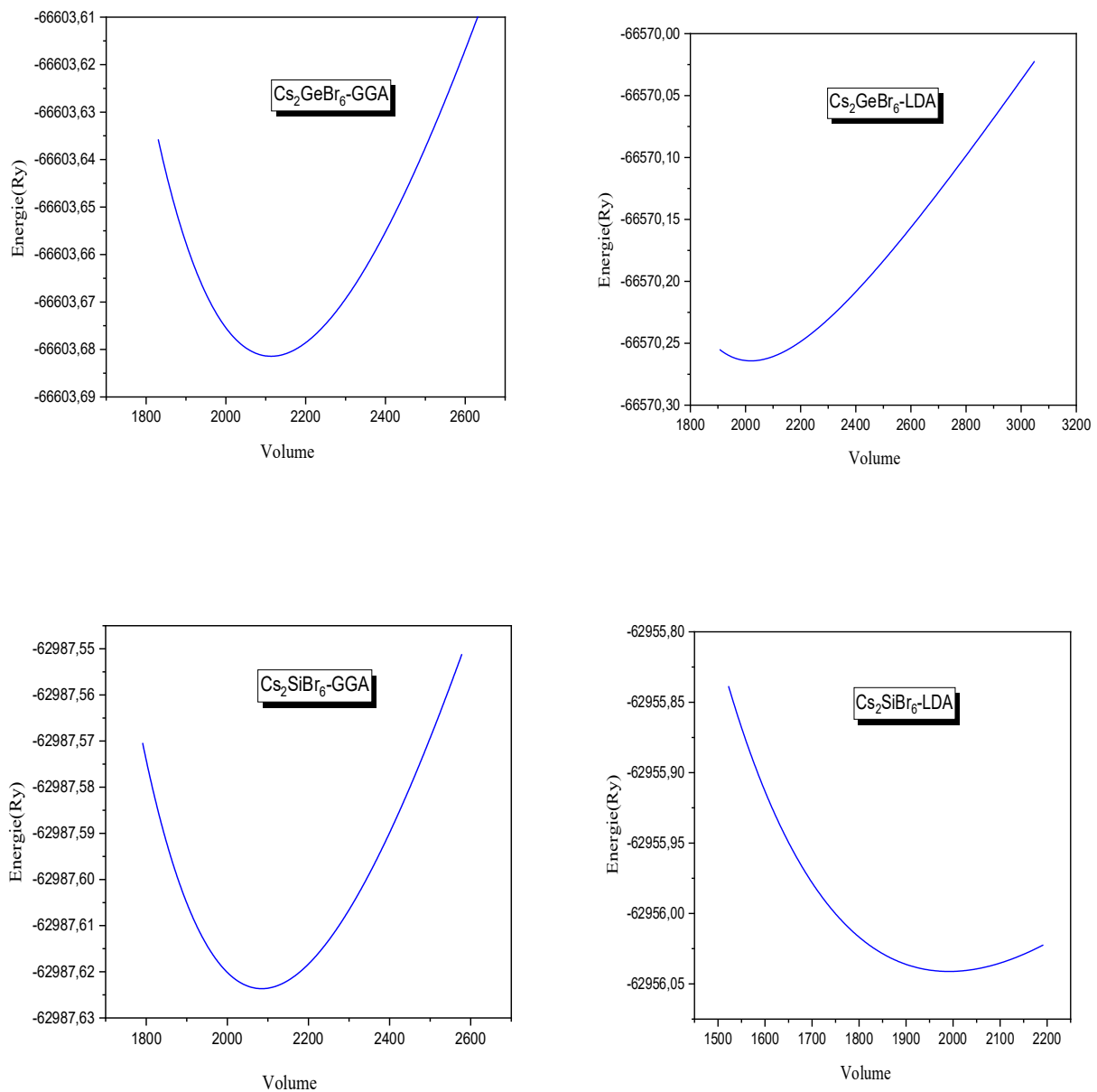


Figure (III-2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 avec les deux approximations GGA et LDA.

Dans le Tableau (III-2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau $a(A^\circ)$, le module de compressibilité $B(Gpa)$, sa dérivé B' et l'énergie minimale E_{\min} en utilisant deux les approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA
Cs₂GeBr₆	a (A ⁰)	10.7820	10.6032
	V ₀	2114.6126	2011.1302
	B(GPa)	26.0248	30.8862
	B'	5.0630	4.9048
	E _{min} (Ry)	-66603.6815	-66570.2643
Cs₂SiBr₆	a (A ⁰)	10.7325	10.5666
	V ₀	2085.6745	1990.3859
	B(GPa)	27.8439	32.1704
	B'	4.8516	4.9403
	E _{min} (Ry)	-62987.6237	-62956.0411

Tableau (III-3) : Valeurs de la Parameters de réseau $a(A^\circ)$, du coefficient de compressibilité β et de la dérivée première du coefficient de compressibilité β' , pour les composés Cs₂GeBr₆ et Cs₂SiBr₆. calculées par les approximations GGA et LDA.

Nos calculs nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Il a été constaté que le paramètre de réseau et le coefficient de compressibilité étaient bien dérivés des composites Cs₂GeBr₆ et Cs₂SiBr₆.

III.5 Propriétés électroniques :

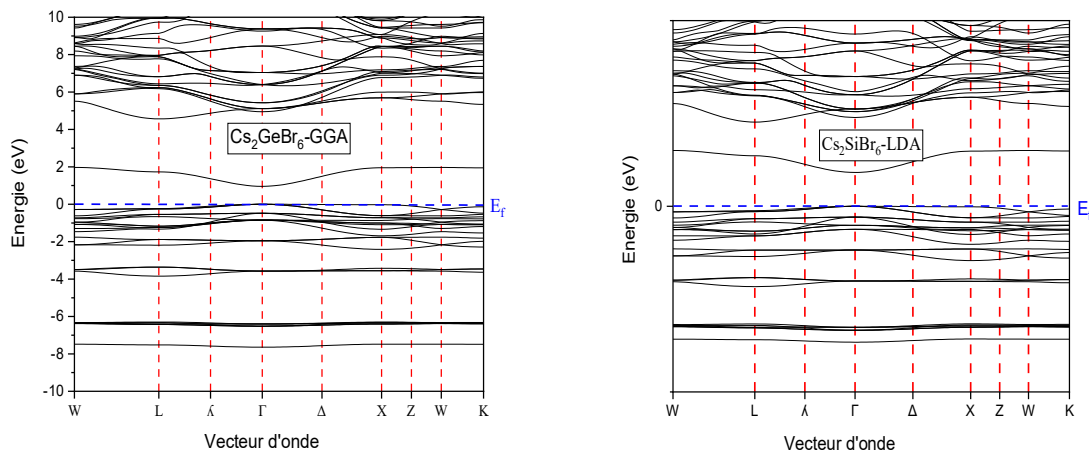
En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(K)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les gaps d'énergies (E_g), les densités d'états et la densité de charge électronique.

III.5.1 Structure de bandes :

Dans cette section, nous allons aborder l'étude des structures de bandes relatives à nos composés binaires. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k c'est-à-dire $E = E(k)$ [9].

Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 en utilisant les approximations GGA, LDA. pour le terme exchange-corrélation. Nous avons juste représenté sur la Figure (III-3)



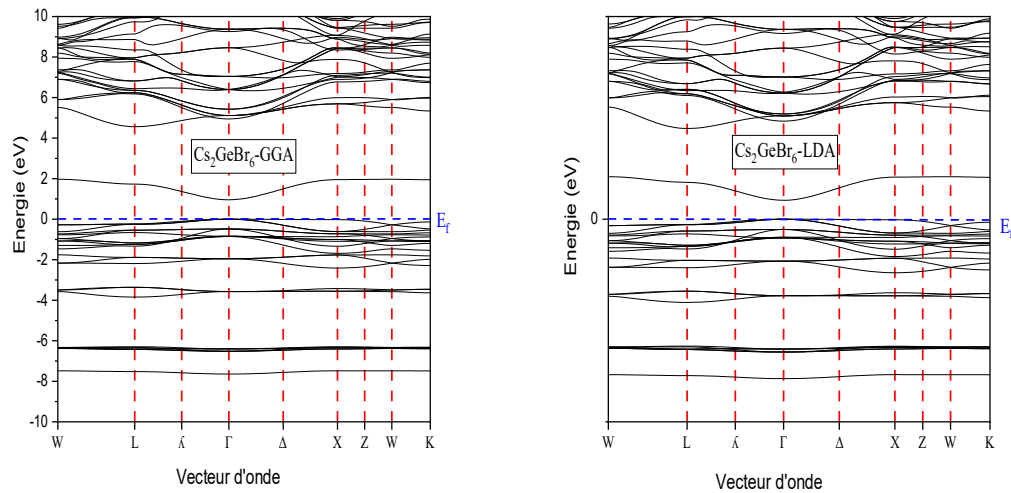


Figure (III-3) : La structure de bandes de GaP dans les approximations GGA, LDA.

La Figure (III-3) montre que le comportement pour le composé Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 est semi-conducteur pour les tous l'approximation, montre un gap direct E_{Γ}^{Γ} dans l'approximation GGA déterminé par un minimum de la bande de conduction (E_C) située au point Γ de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence (E_V) située au point Γ , avec un gap indirecte E_X^X dans les approximations GGA et LDA.

III.5.2 Gap énergétique :

Pour avoir une idée générale sur les transitions optiques on a étudié les gaps énergétiques des compose Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 .

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, tous les semi-conducteurs possèdent une transition directe (gap directe).

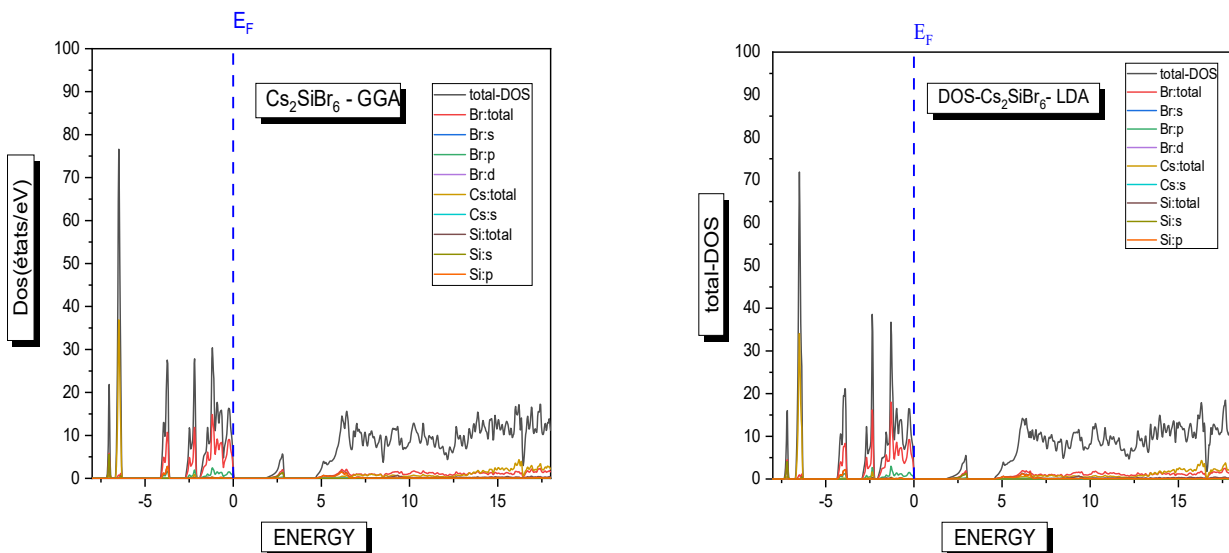
Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le Tableau (III-4) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

Composant		Eg(eV)	
		GGA	LDA
Cs ₂ GeBr ₆	E _Γ ^F	0.959	0.933
Cs ₂ SiBr ₆	E _Γ ^F	1.835	1.821

Tableau (III-4) : Les valeurs des gaps (eV) pour les composées Cs₂GeBr₆ et Cs₂SiBr₆ en utilisant les approximations LDA, GGA

III.5.3 Les densités d'états totales et partielles (DOS) :

Après avoir étudié la structure de bande électronique des composés, on va dans ce qui suit étudier leurs densités d'états totales TDOS et partielles PDOS, en spin polarisé, afin d'obtenir une connaissance plus approfondie sur la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes. Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bande est son origine. On a utilisé les approximations GGA, LDA, pour le calcul de la densité d'états électroniques totale et partielle pour les composé Cs₂GeBr₆ et Cs₂SiBr₆.



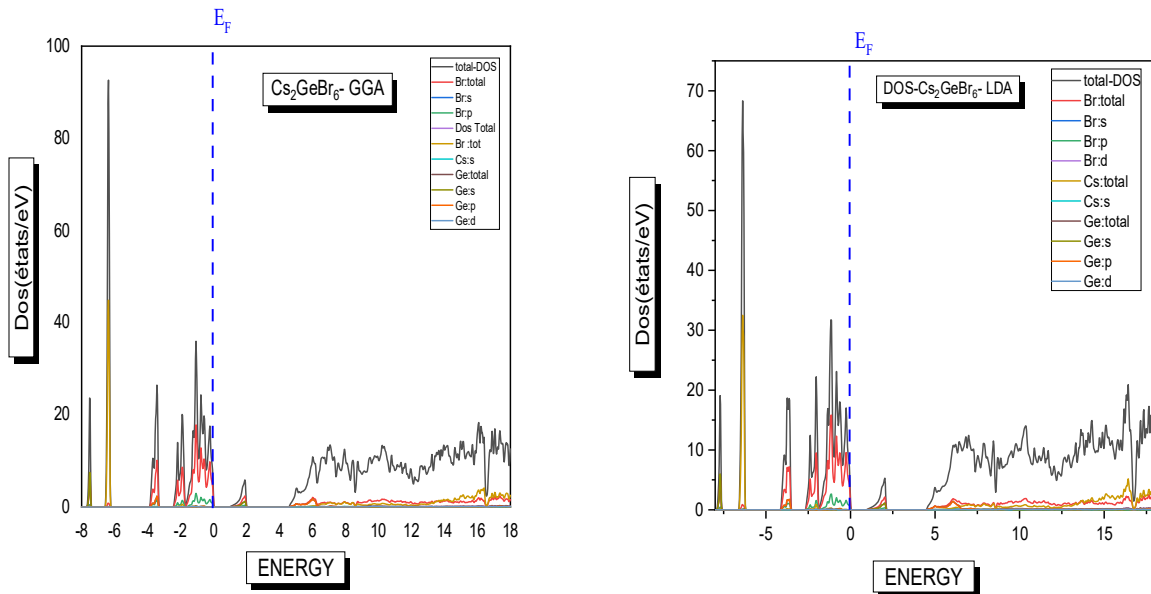


Figure (III-4) : La densité d'états totale et partielle de Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 obtenue par GGA, LDA.

La Figure (III-4), représente la densité d'états totale et partielle de Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 calculée par GGA, LDA:

La bande de valence est divisée en 3 régions séparées par des gaps énergétiques dites VB1 et VB2, avec une bande de conduction nommée CB.

A partir de la Figure (III-4) :

On peut distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées les unes des autres par des gaps que l'on appelle :

Pour le Composant Cs_2SiBr_6

Pour la zone d'équivalence

- La première partie située entre (0 eV et a -2.65 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitale p de Br avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Si.
- La deuxième partie, située entre (-3,63 eV et -4 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitale p de Si avec une contribution relativement faible de l'orbitale p de Br.

- La troisième partie, située entre (-6,32 eV et -7,14 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitale s de Si avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Cs.

Pour la zone de conduction

- La première bande de conduction, entre (1.94 eV et 2.92 eV), est principalement dominée par les orbitales s de Si avec une petite contribution des orbitales p de Br.
- La deuxième bande de conduction, entre (4,74eV et 15 eV), est principalement dominée par les orbitales s de Si avec une petite contribution des orbitales p de Br.

Pour le Composant **Cs₂GeBr₆**

Pour la zone d'équivalence

- La première partie située entre (0 eV et a -2.65 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitale p de Br avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Ge.
- La deuxième partie, située entre (-3,63 eV et -4 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitale p de Ge avec une contribution relativement faible de l'orbitale p de Br.
- La troisième partie, située entre (-6,32 eV et -7,14 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitale s de Ge avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Cs.

Pour la zone de conduction

- La première bande de conduction, entre (1.94 eV et 2.92 eV), est principalement dominée par les orbitales s de Ge avec une petite contribution des orbitales p de Br.
- La deuxième bande de conduction, entre (4,74eV et 15 eV), est principalement dominée par les orbitales s de Ge avec une petite contribution des orbitales p de Br.

Références :

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864/ (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett.77, 3865-3868 (1996).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [7] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Acad. Sci. USA 30 (1944)244
- [9] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod ,Paris (1998).

CONCLUSION générale

Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du composé Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 qui constitue le composé ternaire. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

- Nos résultats concernant les propriétés structurales tel que le paramètre du réseau Cs_2GeBr_6 ($a=10.6032\text{\AA}$) et Cs_2SiBr_6 ($a=10.5666\text{\AA}$) et le module de compressibilité et l'énergie minimale obtenus par LDA sont en accord avec les valeurs théoriques.
- L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 . Il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les approximations LDA et GGA sont sous estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), dont ces derniers résultats Cs_2GeBr_6 (GGA, $E_g = 0.959\text{eV}$) Cs_2SiBr_6 (GGA, $E_g = 0.933\text{eV}$) concordent mieux avec les données théoriques.
- Nous avons également étudié les densités d'états totaux et partiels (DOS) des composés Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 , nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments du composé.

Résumé

Par la méthode des ondes planes linéaires (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques des composés Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 . Nous avons utilisé la densité locale approximée (LDA) et le gradient généralisé approuvé (GGA) pour calculer le potentiel d'échange-correlation (XC) afin d'obtenir les propriétés structurales (constante de réseau et module de compression). La valeur de la constante de réseau obtenue à l'équilibre est conforme aux résultats pratiques disponibles. Pour calculer les propriétés électroniques (bandes d'énergie et densité d'états), nous avons utilisé l'approximation GGA et la densité locale LDA. Lors de l'utilisation des approximations GGA et LDA pour calculer les bandes d'énergie et la densité d'états, nous avons constaté une amélioration significative dans les résultats avec l'approximation GGA par rapport à l'approximation LDA, ainsi qu'une comparaison avec les résultats expérimentaux.

Mots-clés: semi-conducteurs, GGA, LDA, (FP-LAPW), DFT, WIEN2K

ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) قمنا بحساب الخواص البنوية والالكترونية للمركبين Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 . وقد استعملنا كثافة الموقع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون تبادل-الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنوية (ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية). قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة.

لحساب الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA. كثافة الموقع LDA. وعند استعمال التقريبين GGA و LDA بغية حساب عصابات الطاقة وكثافة الاحالات وجدنا تحسنا كبيرا في GGA التقريب للنتائج مقارنة مع تقريب LDA وكذا مقارنة بالنتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: انصاف النواقل، GGA، LDA، (FP-LAPW)، DFT، WIEN2K

Abstract

Using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT), we calculated the structural and electronic properties of the compounds Cs_2GeBr_6 and Cs_2SiBr_6 . We employed the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the exchange-correlation (XC) potential for determining the structural properties (lattice constant and bulk modulus). The lattice constant values obtained at equilibrium are consistent with available experimental results. To compute electronic properties (band energies and density of states), we utilized the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA). When using both GGA and LDA approximations to calculate band energies and density of states, we observed significant improvement in the GGA approximation results compared to the LDA approximation and experimental data. Key terms: semiconductors, GGA, LDA, (FP-LAPW), DFT, WIEN2K.

Liste des Figures

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I-1	Rendements de conversion certifiés des meilleures cellules solaires des laboratoires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques. Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable (NREL).	06
Figure I-2	Illustration de la structure cristalline ABX ₃ de la Pérovskite	07
Figure I-3	<i>Illustration graphique de la modification des paramètres de maille de la MAPI après augmentation de la température</i>	9
Figure I-4	Résumé des facteurs de tolérance effectifs de différentes Pérovskites mixtes tirées de la littérature. (a) MA _{0.6} FA _{0.4} PbI ₃ , (b) (FAPbI ₃) _{1-x} (MAPbBr ₃) _x (x=0,15), (c) MA _{0.13} FA _{0.87} PbI ₃ , (d) Cs _{0.15} FA _{0.85} PbI ₃ et [e] MA _{0.9} Cs _{0.1} PbI ₃	10
Figure I-5	<i>Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) structure mésosporeuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures mésosporeuse P-I-N</i>	11
Figure I-6	<i>Illustration des valeurs de niveaux d'énergie par rapport au niveau de vide de différents matériaux ETL (à gauche), pérovskites et matériaux HTL (à droite), tirées de la littérature, dans des cellules solaires à Pérovskite. Ces valeurs peuvent changer en fonction des méthodes de dépôt et des traitements post-dépôt</i>	12
Figure II-1	Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes (V_{ext}), des fonctions d'onde ($\Psi_{V_{ext}}$) et des densités ($N_{V_{ext}}$).	24
Figure II-2	Interdépendance des équations de Kohn et sham	26
Figure II-3	Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [Lee (2012)]	28
Figure II-4	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle	33
Figure II-5	Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité	38
Figure III-1	La maille conventionnelle de la structure cubique a face centre des	43

Liste des figures

	matériaux Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6	
<i>Figure III-2</i>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 avec les deux approximations GGA et LDA.	44
<i>Figure III-3</i>	La structure de bandes de GaP dans les approximations GGA, LDA.	47
<i>Figure III-4</i>	La densité d'états totale et partielle de Cs_2GeBr_6 et Cs_2SiBr_6 obtenue par GGA, LDA.	49

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I-1	Transitions de phase de la MAPI	09
Tableau II-1	Hierarchie des principales catégories de fonctionnelle d'échange-corrélation	27
Tableau III-1	Les différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés Cs ₂ GeBr ₆ et Cs ₂ SiBr ₆	42
Tableau III-2	Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure Cs ₂ GeBr ₆ et Cs ₂ SiBr ₆	42
Tableau III-3	Valeurs de la Paramètres de réseau a(A°), du coefficient de compressibilité β et de la dérivée première du coefficient de compressibilité β', pour les composés Cs ₂ GeBr ₆ et Cs ₂ SiBr ₆ . calculées par les approximations GGA et LDA	45
Tableau III-4	Les valeurs des gaps (eV) pour les composées Cs ₂ GeBr ₆ et Cs ₂ SiBr ₆ en utilisant les approximations LDA, GGA	48