

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° : PH/ENR/05/2022



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

**OPTION : Physique Énergétique et
Energies renouvelables**

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par :

Derardja Rahma

Mekideche Chaima

Intitulé

**Etude DFT de la nouvelle pérovskite
inorganique semi-conducteur pour l'application
dans l'énergie solaire**

Soutenu le /06 /2020 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président

Baaziz Hakim

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Rapporteur

Nahoui Azzeddine

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Examineur

Année universitaire : 2021/2022



Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu, tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, consciente, d'un grand nombre de personnes. Nous souhaitons ici les en remercier.

Nous tenons à remercier le Professeur **BAAZIZ Hakim** pour avoir répondu positivement à notre demande de direction, objet de la présente rédaction. Sa rigueur scientifique et ses remarques ont été utiles pour la qualité de ce travail.

Nous transmettons nos sincères remerciements aux membres du jury (Monsieur l'examineur **Dr. NAHOUI Azzeddine** et **Prof.CHARIFI Zoulikha** le président de jury) qui nous ont fait l'honneur d'accepter le jugement de notre travail.

Nous remercions tous l'équipe de laboratoire de recherche du physique et chimie des matériaux surtout **Mme GHELLAB Torkia** sous la direction de **Mme CHARIFI Zoulikha** pour leurs contributions et leur sérieux.

Nous adressons nos sincères remerciements, respect, et gratitude à tous nos enseignants durant les années des études surtout notre enseignants de Bordj Bou Arreridj d'université **Mohamed El Bachir El Ibrahimi**.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère,

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

A mon très cher père **Saadeddine**,

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mon cher frère **Tahar**,

A tous les moments d'enfance passés avec toi mon frère. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

A mes sœurs et tantes, qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, et de courage.

A mon neveu **Iyad**, tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime.

Ma très chère amie et sœur, **Nihel Filali**, symbole de tendresse et de fidélité, sans oublier mon binôme **Chaima Mekideche** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A toute ma famille.

Derardja Rahma





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon cher père **Abdelaziz** et ma chère mère

Avec toute ma reconnaissance que dieu leur préserve bonne santé et
longue vie.

A la mémoire de mon très cher oncle **Said** le deuxième père avec
toute ma reconnaissance

A mon frère **Anes**

A mes sœurs et neveux **Muslim** et **Amir**

A toute ma famille

A tous mes amis.

Mekideche Chaima



Sommaire

Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Etat de l'art	
I.1. Introduction	4
I.2. Energie solaire	4
I.3. Les types de rayonnement solaire	4
I.3.1. Le rayonnement direct	4
I.3.2. Le rayonnement diffus	4
I.3.3. Le rayonnement réfléchi	4
I.4. L'utilisation directe de l'énergie solaire	5
I.5. L'énergie photovoltaïque	6
I.5.1. Historique	6
I.5.2. Le photovoltaïque en Algérie.....	7
I.5.3. Définition	7
I.5.4. Effet photovoltaïque	8
I.5.4.1. Définition de la cellule photovoltaïque	9
I.5.4.2. Définition du panneau	9
I.5.4.3. Définition du champ photovoltaïque	9
I.5.5. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	9
I.5.6. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire.....	10
I.5.7. Les différentes technologies photovoltaïques	12
I.5.8. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque	13
I.6. Le matériau pérovskite	14
I.6.1. Structure cristallographique de la pérovskite	14
I.6.2. Les oxydes pérovskites ABO_3	16
I.6.3. Pérovskites halogénées	16
I.6.4. Facteur de tolérance Goldshmid	17
I.6.5. Cellule photovoltaïque pérovskite	18
I.6.6. Fonctionnement d'une cellule pérovskite	19
I.6. 7. Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites	20
I.6.8. Structure mésosporeuse et structure planaire	21
I.6.9. Schéma équivalent d'une cellule à pérovskites	22
Références	23

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction	25
II.2. Équation de Schrödinger.....	25
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	27
II.2.2. Approximation de Hartree (électrons libres)	28
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock	28
II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	29
II.3.1. La densité électronique.....	30
II.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	30
II.3.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	30
II.3.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	31
II.3.3. Les équations de Kohn-Sham.....	32
II.3.4. Implémentation de la DFT	35
II.3.5. Fonctionnelle énergie d'échange-corrélation.....	36
II.3.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	36
II.3.5.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	36
II.3.5.3. Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj ...	36
II.3.6. La résolution des équations de Kohn-Sham	37
II.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	39
II.4.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	49
II.4.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	41
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	42
II.6. Le code de calcul Wien2k	43
Références.....	45

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	47
III.2. Cristallographie	47
III.3. Détails de calcul	49
III.4. Les propriétés structurales du composé CsPbI_3	50
III.4.1. Détermination des paramètres structuraux	50
III.5. Les propriétés électroniques du composé CsPbI_3	53
III.5.1. La structure de bande d'énergie	53
III.5.2. La densité d'états électronique (DOS)	56

III.6. Les propriétés optiques du composé CsPbI ₃	59
III.6.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	60
III.6.2. La partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	62
III.6.3. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$	65
III.6.4. Réflectivité optique $R(\omega)$	66
III.6.5. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$	67
III.6.6. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$	68
Références	69
Conclusion générale	70
Résumé	72
Abstract	72
73	ملخص

Liste des Figures

Figure I.1. Les types de rayonnement solaire : direct, diffus et réfléchi	5
Figure I.2. Les filières d'exploitation de l'énergie solaire : thermique, thermodynamique et photovoltaïque	5
Figure I.3. Conversion de l'énergie solaire en électricité.....	8
Figure I.4. Illustration de l'effet photovoltaïque	8
Figure I.5. (a) : Cellule ; (b) : Panneau ; (c) : Champs photovoltaïque	9
Figure I.6. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	10
Figure I.7. Caractéristiques densité courant (J) vs tension (V) sous obscurité et éclairement	10
Figure I.8. Spectre solaire dans les conditions AM 1.5 de test standard pour le photovoltaïque	12
Figure I.9. Exemples de technologies photovoltaïques.....	13
Figure I.10. Empilement 3D dans les trois dimensions.....	15
Figure I.11. Maille cubique de pérovskite, présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3	15
Figure I.12. Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; Avec A=rouge, B=gris et X=orange	18
Figure I.13. 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)	19
Figure I.14. Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire avec contacts sélectifs pour les électrons et trous	20
Figure I.15. Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites: a) planaire type N-I-P b) planaire type P-I-N c) mésoscopique type N-I-P d) mésoscopique type P-I-N	21
Figure I.16. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque à base de matériaux pérovskites	22
Figure II.1. La forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal	26
Figure II.2. Illustration de la partie cinétique et potentielle de l'hamiltonien	27
Figure II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	28
Figure II.4. La première approximation de Hohenberg et Khon.....	30
Figure II.5. La deuxième approximation de Hohenberg et Khon.....	31

Figure II.6. Cycle auto cohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique	33
Figure II.7. Cycle auto-cohérent lors d'une optimisation de géométrie.....	34
Figure II.8. Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT	35
Figure II.9. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38
Figure II.10. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	39
Figure II.11. Structure du programme WIEN2K	44
Figure III.1. (a) Structure cristallin cubique (b) Structure cristallin orthorhombique	47
Figure III.2. La variation de l'énergie en fonction du volume du CsPbI ₃ Calculée par l'approximation LDA et GGA	52
Figure III.3. Structures de bandes d'énergie du CsPbI ₃ obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Pm3m.....	54
Figure III.4. Structures de bandes d'énergie du CsPbI ₃ obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Pnma [62].....	55
Figure III.5. La densité d'états électroniques de CsPbI ₃ dans la structure pérovskite cubique en utilisant LDA, mBJ-LDA.....	57
Figure III.6. La densité d'états électroniques de CsPbI ₃ dans la structure pérovskite cubique en utilisant GGA, mBJ-GGA.....	57
Figure III.7. La densité d'états électroniques de CsPbI ₃ dans la structure pérovskite orthorhombique en utilisant GGA, mBJ-GGA	58
Figure III.8. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	61
Figure III.9. La partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	64
Figure III.10. L'indice de réfraction des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	64
Figure III.11. Le coefficient d'extinction des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	65
Figure III.12. La réflectivité optique des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	66
Figure III.13. La fonction de perte d'énergie des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	67
Figure III.14. Le coefficient d'absorption des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	68

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Les différentes molécules correspondantes aux différentes familles de pérovskite	16
Tableau I.2. Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur	17
Tableau III.1. La configuration électronique des éléments et les positions des atomes de composé CsPbI ₃	48
Tableau III.2. Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} pour le composé CsPbI ₃	49
Tableau III.3. Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module de compressibilité $B(GPa)$, et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale $E(Ry)$ calculées par les deux approximations GGA et LDA	51
Tableau III.4. Les valeurs des gaps énergétiques pour le composé CsPbI ₃ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA	56
Tableau III.5. Les valeurs $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ des pérovskites orthorhombiques et cubiques de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	63
Tableau III.6. Les valeurs $R(0)$ des pérovskites orthorhombiques et cubiques de CsPbI ₃ , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA	66

Nomenclature :

Symbole	Désignation	Unités
λ	Longueur d'onde	[μm]
G	Rayonnement globale incident	[W/m ²]
P _{in}	La puissance lumineuse incidente	[W]
V _{oc}	La tension de circuit ouvert	[V]
J _{sc}	La densité de courant de court-circuit	[A]
J	La densité courant	[A]
V	La tension	[V]
V _{max}	La coordonnée de tension	[V]
J _{max}	La coordonnée de courant	[A]
P _{maxfourni}	La puissance maximale délivrée par la cellule	[W]
P _{maxthéorique}	La puissance maximale théorique	[W]
T _e	Énergie cinétique totale des électrons	[eV]
T _N	Énergie cinétique totale des noyaux	[eV]
V _{ee}	Énergie potentielle d'interaction électron-électron	[eV]
V _{NN}	Énergie potentielle d'interaction noyau-noyau	[eV]
V _{Ne}	Énergie potentielle d'interaction noyau-électron	[eV]
V _{xc}	Le potentiel d'échange et de corrélation	[eV]
E	L'énergie	[eV]
E _{xc}	L'énergie d'échange-corrélation	[eV]
E _F	L'énergie de fermi	[eV]
E _g	Gap d'énergie	[eV]
t	Facteur de tolérance Goldshmid	
$\rho(r)$	La densité électronique	
Ω	Le volume de la cellule	[u.a] ³
ϵ_1	La partie réelle de la fonction diélectrique	[ω]
ϵ_2	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	[ω]
K	Le coefficient d'extinction	[ω]
R	Réflectivité optique	[ω]
L	La fonction de perte d'énergie	[ω]
I	Le coefficient d'absorption	[ω]
n	L'indice de réfraction	[ω]

Abréviations :

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



Introduction Générale



Le soleil est la source d'énergie la plus abondante et la plus fiable, les convertisseurs d'énergie solaire photo-électriques attirent actuellement une attention particulière. Pour les cellules solaires, un matériau doit posséder un coefficient d'absorption élevé et devrait donc avoir de préférence un large gap direct (près de 1,4 eV) pour absorber la lumière du spectre visible. Jusqu'à récemment, le coût élevé et la faible efficacité des cellules solaires ont restreint leur large utilisation dans la vie quotidienne. Cependant, de nouveaux matériaux adaptés à la technologie photovoltaïque sont devenus l'objet d'investigations en compagnie de la nouvelle technologie de fabrication de cellules solaires [1].

Ces derniers temps, les pérovskites à halogénures métalliques ont suscité une incroyable considération pour le réseau de chercheurs en raison de leur introduction importante dans les applications des cellules solaires [2]. En effet, ces matériaux présentent des propriétés optoélectroniques intéressantes telles qu'une bande interdite accordable, un large spectre d'absorption, une absorption optique élevée. De plus, d'autres propriétés intéressantes de ces matériaux sont établies, notamment de petites masses effectives de porteurs, de longues longueurs de diffusion de charge, une mobilité élevée des porteurs de charge [2,3] et une efficacité de conversion de puissance (PCE) élevée [4-5]. De plus, les pérovskites inorganiques à base d'halogénure de césium (CsPbI_3) ont été progressivement mises en avant en tant que sujet de recherche principal.

Le matériau pérovskite inorganique CsPbI_3 , est un matériau idéal pour configurer des cellules solaires en tandem avec d'autres cellules solaires à faible bande interdite [6].

Depuis son premier rapport en 2015 jusqu'à aujourd'hui, l'efficacité du dispositif pour la cellule solaire à pérovskite (PSC) à base de CsPbI_3 a augmenté de 2,9 % [7] à 19,03 % [8] en même temps que la stabilité améliorée, indiquant son grand potentiel pour les cellules solaires inorganiques à pérovskite à haut rendement.

La recherche computationnelle offre des opportunités prometteuses en physique de la matière condensée et donne la possibilité de modéliser tout type de matériau, cette approche prédire des diverses propriétés en connaissant seulement sa structure avec des méthodes appelées ab-initio ou des calculs de premier principe qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes [9]. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. En outre, ces calculs ont certainement un grand avantage sur les expériences réelles parce qu'on a un contrôle sur presque toutes les variables dans la modélisation et simulations des matériaux.

Parmi ces méthodes ab-initio, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ). Implémentée dans le code WIEN2k [10]. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales.

L'objectif de ce mémoire est l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, et optique de pérovskite CsPbI_3 dans Structure orthorhombique et cubique en utilisant le code de calcul wien2k a été traité par utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA, et mBJ-LDA. Ce travail est subdivisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre : expose un aperçu sur l'énergie solaire et les matériaux pérovskite.
- Le deuxième chapitre : consacré à rappeler les fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation : de la densité local (LDA), la densité du gradient généralisé (GGA), de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ), et à présenter le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab-initio WIEN2k.
- Le troisième chapitre : rapporte les résultats sur les propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé CsPbI_3 dans la structure orthorhombique et cubique, Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux expérimentaux disponibles.

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

Références :

- [1] Samir Cheddadi, Thèse de Doctorat, Physique, Matière et rayonnement, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2018.
- [2] W. Zhang, G.E. Eperon, H.J. Snaith, Nat. Energy 1, 16048, 2016.
- [3] W.J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Adv. Mater. 26, 4653–4658, 2014.
- [4] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, et al., Science 342, 341–344, 2013.
- [5] Z. Fang, S. Wang, S., YangCsAg₂Sb₂I₉, Chemistry, Frontiers 5, 1690–1693, 2018.
- [6] R.E. Beal, D.J. Slotcavage, T. Leijtens, A.R. Bowring, R.A. Belisle, W.H. Nguyen, G. F. Burkhard, E.T. Hoke, M.D. McGehee, J. Phys. Chem. Lett. 7, 746–751, 2016.
- [7] G.E. Eperon, G.M. Paternò, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghighirad, F. Cacialli, H.J. Snaith, J. Mater. Chem. A. 3, 19688–19695, 2015.
- [8] Y. Zhao, Y. Wang, X. Liu, T. Zhang, X. Wang, M. Kan, J. Shi, Y. Zhao, Chem. 131, 16844–16849, 2019.
- [9] Schwarz K, Blaha P, Computational Materials Science, 28, 259-273, 2003.
- [10] C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, Appl. Phys. Lett. 95, 022509, 2009.



Chapitre I

Etat de l'art



I.1. Introduction :

Aujourd'hui, l'énergie solaire rime avec écologie. Les technologies permettant de mettre à profit les rayons du soleil pour en faire de l'énergie, ont énormément évolué ces dernières années. Le soleil est une source infinie d'énergie et dont nous pouvons bénéficier en abondance. Et ce, pour très longtemps. Cette énergie passive est simplement captée par des **panneaux solaires ou photovoltaïques**. Voyons maintenant en détail ce qu'est l'énergie solaire et les différents types.

I.2. Energie solaire :

L'énergie solaire est une source d'énergie qui est dépendante du soleil. Cela signifie que la matière première est le soleil. Elle se place dans la catégorie des énergies renouvelables puisqu'on la considère comme inépuisable. On dit aussi que c'est une énergie 100% verte car sa production n'émet pas directement de CO₂.

Situé à une distance moyenne de 149 598 Km de la terre, le soleil est une étoile de forme pseudo sphérique dont le diamètre atteint 1391000 Km. C'est une gigantesque source énergétique disponible en permanence qui brûle de l'hydrogène depuis 4.6 milliards d'années. Quand les atomes d'hydrogène fusionnent, des atomes plus lourds se forment en libérant beaucoup d'énergie sous forme de chaleur de rayonnement [1].

I.3. Les types de rayonnement solaire :

La lumière du soleil ou ce qu'on appelle le rayonnement solaire contient un certain nombre d'ondes électromagnétiques qui sont envoyées par le soleil sous la forme de faisceaux lumineux, où ces derniers contiennent des ondes qui peuvent être vues et certaines d'autres ne peuvent pas être vues, le spectre visible ayant une couleur allant du rouge au violet [2].

Les rayons solaires traversant l'atmosphère terrestre sont répartis en :

I.3.1. Le rayonnement direct : Les rayons du soleil atteignent le sol sans subir de la modification (sans diffusion par l'atmosphère). Les rayons restent parallèles entre eux.

I.3.2. Le rayonnement diffus : En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire rencontre des obstacles tels que les nuages, la poussière, etc. Ces obstacles ont pour effet de repartir un faisceau parallèle en une multitude de faisceaux dans toutes les directions.

I.3.3. Le rayonnement réfléchi : C'est le résultat de la réflexion des rayons lumineux sur une surface réfléchissante par exemple : la neige ; cette réflexion dépend de l'albédo (pouvoir réfléchissant) de la surface concernée. Le rayonnement global est tout simplement la somme de ces diverses contributions comme le montre la figure suivante [3] :



Figure I.1. Les types de rayonnement solaire : direct, diffus et réfléchi.

I.4. L'utilisation directe de l'énergie solaire :

L'utilisation directe de l'énergie solaire. Cette dernière est transmise à la Terre à travers l'espace sous forme de particules d'énergie, les photons du rayonnement.

L'énergie solaire est actuellement exploitée selon deux techniques : la conversion du rayonnement solaire en chaleur par des capteurs thermiques (conversion héliothermique), et sa transformation en électricité grâce à des panneaux photovoltaïques (conversion électrique).

Ces transformations ont permis le développement de 3 filières d'exploitation :

- pour la chaleur : solaire thermique
- pour l'électricité : solaire thermodynamique
- pour l'électricité : solaire photovoltaïque [4].

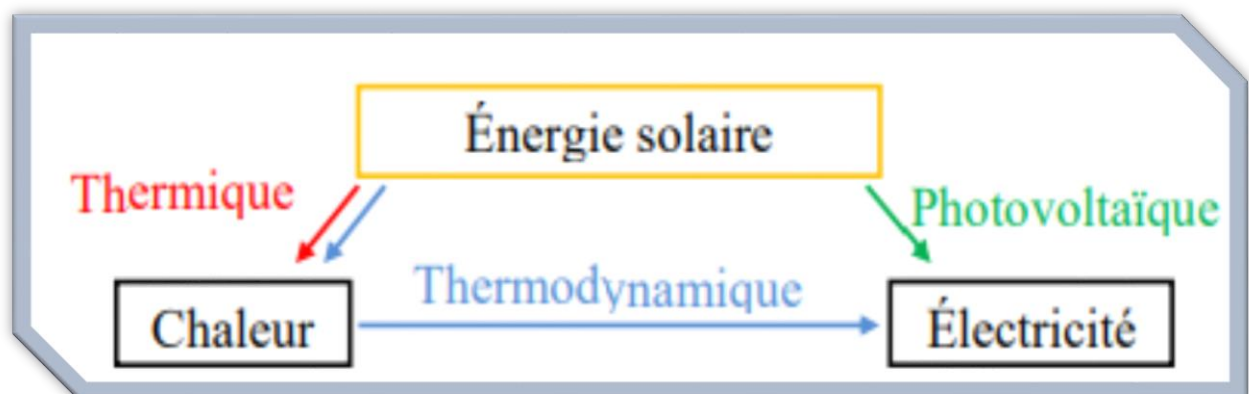


Figure I.2. Les filières d'exploitation de l'énergie solaire : solaire thermique, solaire thermodynamique et solaire photovoltaïque [4].

I.5. L'énergie photovoltaïque :

I.5.1. Historique :

Le terme « photovoltaïque » vient du mot « photo » (du grec « phos » qui signifie « lumière ») et du mot « volt » (patronyme du physicien Alessandro Volta qui a contribué de manière très importante à la recherche en électricité), appelé aussi module photovoltaïque ou PV il permet la transformation directe de la lumière solaire en électricité par un processus appelé « l'effet photovoltaïque » au moyen de cellules généralement à base de silicium.

Le développement des cellules photovoltaïque a commencé en 1839 lorsqu'Henri Becquerel a observé le comportement électrique d'électrodes immergées dans un liquide conducteur exposé à la lumière.

En 1883, Charles Fritts met au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or, elle présente un rendement d'environ 1%.

En 1905, Albert Einstein explique l'effet photoélectrique. L'application directe de cette découverte majeure en physique n'a eu lieu qu'au milieu du 20ème siècle avec la mise au point de la première cellule solaire à base de silicium cristallin avec un rendement énergétique de 6% au laboratoire Bel (Etats Unis d'Amérique) en 1954. Toutefois, la commercialisation des cellules photovoltaïques a échoué en raison de leurs coûts prohibitifs.

Quelques années plus tard commence la conquête de l'espace, ce qui permet aux cellules solaires à base de semi-conducteurs comme le silicium de voir le jour en tant qu'applications commerciales. En 1958 une cellule avec un rendement de conversion de 9% est mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

Cependant, jusqu'au milieu des années 70, les photopiles étaient vraiment trop chères pour être économiquement utilisées sur terre ce qui a retardé cette nouvelle source d'énergie de s'imposer en dehors du domaine spatial.

Ce n'est qu'au début des années 80 que la technologie photovoltaïque a connu une période de plein essor partout dans le monde, de nombreuses possibilités d'exploitation sont alors étudiées en dépit des difficultés, les méthodes de fabrication se sont alors améliorées réduisant les coûts de production et permettant ainsi une augmentation des volumes de production.

Aujourd'hui la technologie du silicium domine le marché de la conversion photovoltaïque avec autour de 90% de la production des panneaux solaires. La plupart des modules commerciaux actuellement ont un rendement crête compris entre 13 et 16%, alors que les rendements record dans les laboratoires

sont compris entre 20 et 25% pour les différents types de matériaux cristallins. Néanmoins la purification du silicium et l'utilisation de produits hautement toxiques constituent aujourd'hui un obstacle majeur au développement de l'énergie Photovoltaïque. Dans ce contexte de nouvelles filière prometteuse en cours de développement ont vu le jour comme le photovoltaïque à concentration, les pérovskites mais n'ont pas encore fait leurs preuves dans le domaine industriel [5].

I.5.2. Le photovoltaïque en Algérie :

L'Algérie participerait aux efforts qu'impose le développement durable, mettant en place les moyens qui garantiraient aux générations futures de prétendre à un niveau de vie décent qui pourrait être compromis par la disparition progressive des énergies fossiles. L'enjeu principal est le maintien du rang de l'Algérie dans le classement mondial des pays producteurs d'énergie. Malgré les avancées de l'Algérie sur le plan de la recherche dans ce domaine et la disposition des agences internationales auxquelles elle participe, seuls les spécialistes sont conscients de l'apport significatif de l'insertion des énergies renouvelables dans la vie quotidienne. En témoigne le seul projet qu'a été l'électrification photovoltaïque de 18 villages solaires réalisé par Sonelgaz entre 1992 et 2005. L'Algérie vise la mise en service de près de 22.000MW en énergie verte à l'horizon 2035- 2040 et compte lancer prochainement un appel d'offres aux investisseurs pour la réalisation d'un méga projet de centrales solaires photovoltaïques de 4.050MW. Le projet sera scindé en trois lots de 1.350 MW chacun et adossé à la construction d'une ou plusieurs usines de fabrication d'équipements et composants de centrales solaires photovoltaïques [6].

I.5.3. Définition :

L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables et la plus utilisée. Elle est transmise à la terre à travers l'espace sous forme de photons et de rayonnement électromagnétique. Elle consiste à convertir directement le rayonnement solaire en électricité. On utilisant des convertisseurs photovoltaïques ou cellules photovoltaïques qui représentent l'élément de base dans la conversion photovoltaïque [7].

Le principe de l'énergie solaire photovoltaïque est de transformer le rayonnement solaire en électricité à l'aide d'une cellule photovoltaïque.



Figure I.3. Conversion de l'énergie solaire en électricité.

I.5.4. Effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique propre à certains matériaux Appelés "semi-conducteurs" qui exposés à la lumière, produisent de l'électricité. Le plus connu d'entre eux est le silicium cristallin qui est utilisé aujourd'hui dans 90% des panneaux solaires produits dans le monde [8].

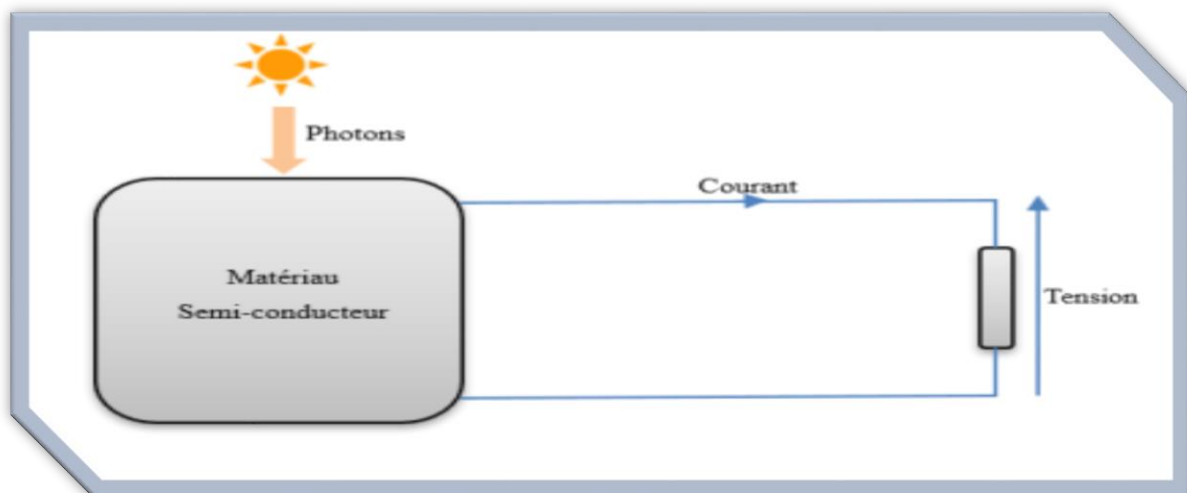


Figure I.4. Illustration de l'effet photovoltaïque

Cet effet est obtenu par absorption des photons dans un matériau semi-conducteur qui génère alors des paires électrons-trous (excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction) créant une tension ou un courant électrique. Plusieurs types de composants peuvent être créés à partir de ce principe. Ils sont appelés photodiodes, phototransistors ou des photopiles. Cet effet photovoltaïque est notamment utilisé dans les panneaux solaires photovoltaïques.

I.5.4.1. Définition de la cellule photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque (photopile) forme l'élément de base du générateur photovoltaïque, c'est une méthode optoélectronique de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Elle est réalisée à base de matériaux semi-conducteurs, généralement le silicium.

I.5.4.2. Définition du panneau :

Un panneau photovoltaïque est formé d'un assemblage de cellules photovoltaïques. Parfois, les panneaux sont aussi appelés modules photovoltaïques. Lorsqu'on regroupe plusieurs panneaux sur un même site, on obtient un champ photovoltaïque [9].

I.5.4.3. Définition du champ photovoltaïque :

Le champ photovoltaïque représente l'unité de production DC d'un système. Il est constitué de :

- L'ensemble des modules photovoltaïques
- Les supports mécaniques de ces modules
- L'ensemble des liaisons électriques entre les modules
- L'équipotentielle entre les modules.

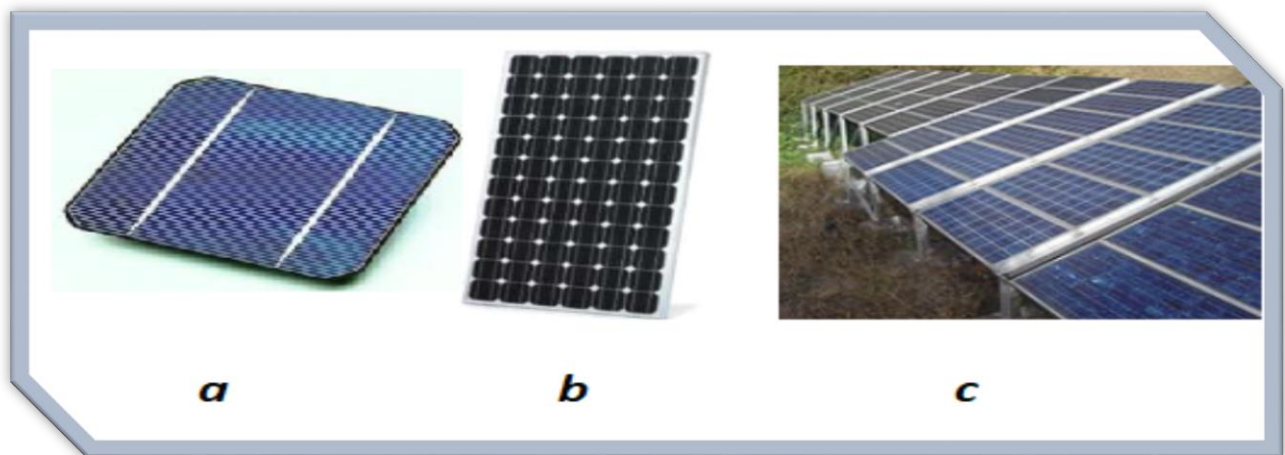


Figure I.5. (a) : Cellule ; (b) : Panneau ; (c) : Champs photovoltaïque

I.5.5. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif semi-conducteur généralement à base silicium. Elle est réalisée à partir de deux couches, une dopée P et l'autre dopée N créant ainsi une jonction PN avec une barrière de potentiel. Lorsque les photons sont absorbés par le semi-conducteur, ils transmettent leur énergie aux atomes de la jonction PN de telle sorte que les électrons de ces atomes se libèrent et créent des électrons (charges N) et des trous (charges P). Ceci crée alors une différence de potentiel

entre les deux couches. Cette différence de potentiel est mesurable entre les connexions des bornes positives et négatives de la cellule

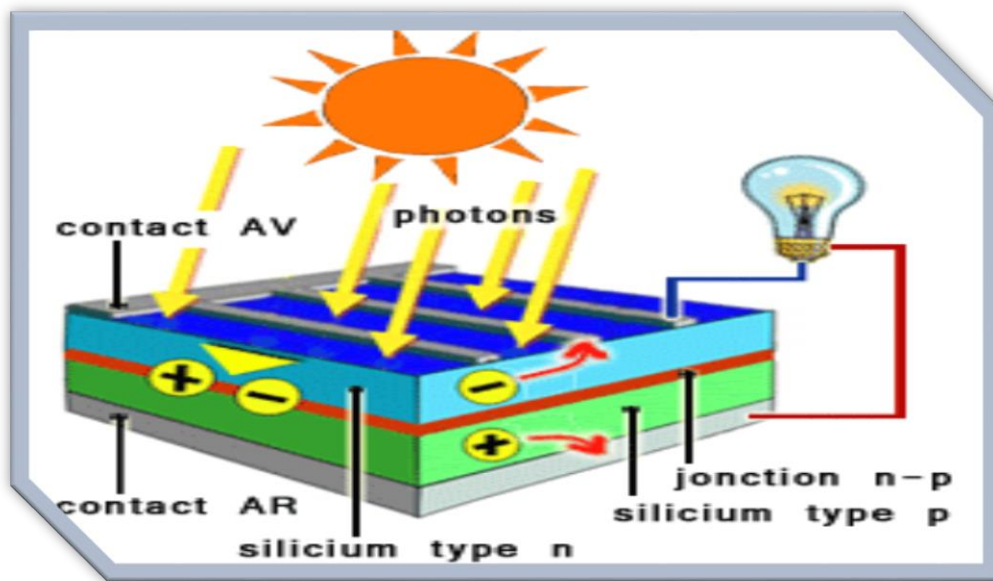


Figure I.6. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

I.5.6. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire :

Pour déterminer les paramètres caractéristiques d'une cellule solaire, l'évolution de la densité de courant (J) en fonction de la tension (V) appliquée aux bornes de la cellule est mesurée sous obscurité puis sous éclairement. Les caractéristiques J - V typiques d'une cellule photovoltaïque sont représentées en figure I.7

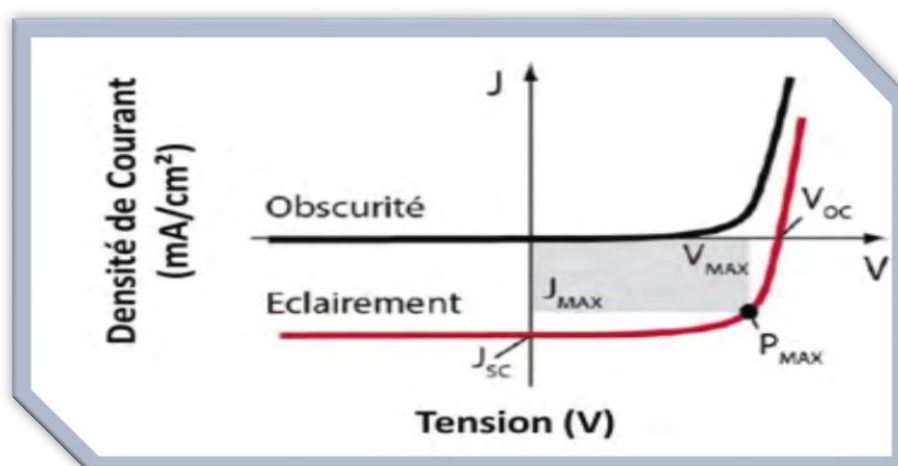


Figure I.7. Caractéristiques densité courant (J) vs tension (V) sous obscurité et éclairement. V_{oc} : tension de circuit ouvert, J_{sc} : courant de court-circuit, P_{max} : puissance maximale délivrée par la cellule et ses coordonnées J_{max} et V_{max} .

La caractéristique J-V sous obscurité est celle d'une diode avec un courant très faible (qq fA) pour une tension inférieure à la tension de seuil. Au-delà de la tension de seuil, le courant augmente rapidement. Sous éclairnement, un courant est généré spontanément en l'absence de champ électrique appliqué, c'est le photo-courant. Pour caractériser le fonctionnement d'une cellule, cinq paramètres sont définis et étudiés.

- Le courant de court-circuit (J_{sc}) qui correspond au courant délivré par la cellule sous éclairnement lorsque la tension appliquée est nulle. Ce paramètre est donc fortement influencé par l'absorbance du matériau, la mobilité des porteurs de charges et la morphologie des couches actives (surface de l'interface D-A et chemins de percolation).
 - La tension de circuit ouvert (V_{oc}) qui correspond à la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule sous éclairnement. Cette valeur de la tension est au maximum égale à la différence d'énergie entre les niveaux énergétiques de la HOMO du donneur et de la LUMO de l'accepteur à une constante empirique près d'environ 0,3 eV.
 - Le facteur de forme (FF) qui est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie ($P_{maxfourni}$) sur la puissance maximale théorique ($P_{maxthéorique}$). La puissance maximale théorique correspond au produit de la tension en circuit ouvert par le courant de court-circuit. La puissance électrique maximale délivrée par la cellule correspond à l'aire sous la courbe. A cette puissance maximale est attribué un point la courbe de puissance maximum (P_{max}) auquel on associe les coordonnées J_{max} et V_{max}
- $$FF = \frac{P_{maxfourni}}{P_{maxthéorique}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{V_c \times J_{sc}} \quad (I.1)$$

Le FF dépend de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces D-A et matériau/électrode. Plus ce paramètre est proche de 100 %, plus on tend vers « une cellule idéale ». La limite théorique des facteurs de forme prédite par W. Shockley et H. J. Queisser est de l'ordre de 75-85 %. En prenant en compte les pertes électriques, des facteurs de forme de l'ordre de 70-80 % peuvent être attendus comme déjà été reporté dans la littérature

- Le rendement de conversion énergétique (PCE) est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule ($P_{maxfourni}$) et la puissance lumineuse incidente (P_{in}). Ce rendement s'exprime selon la relation suivante :

$$PCE = \frac{P_{maxfourni}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (I.2)$$

- Le rendement quantique externe ou EQE (External Quantum Efficiency), également nommée IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency), est un paramètre régulièrement étudié. Il correspond au

nombre d'électrons collectés par photon incident. Il se déduit de la réponse spectrale de la cellule solaire en fonction de chaque longueur d'onde (rapport entre la densité de courant de court-circuit pour une longueur d'onde donnée sur l'intensité lumineuse par unité de surface). Toutes ces grandeurs doivent être déterminées dans des conditions d'illumination particulières, qui sont une référence dans la communauté du photovoltaïque depuis 2008. Elles correspondent à la température de 25°C et à une densité de puissance incidente de 100 mW.cm⁻², avec un nombre de masse d'air 1,5 (AM1.5). Le coefficient AM caractérise l'effet de l'épaisseur d'atmosphère sur la radiation solaire. Quand le Soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente a un coefficient nommé AM1.5. La répartition spectrale du spectre solaire AM1.5 est donnée en **figure I.8 [10]**.

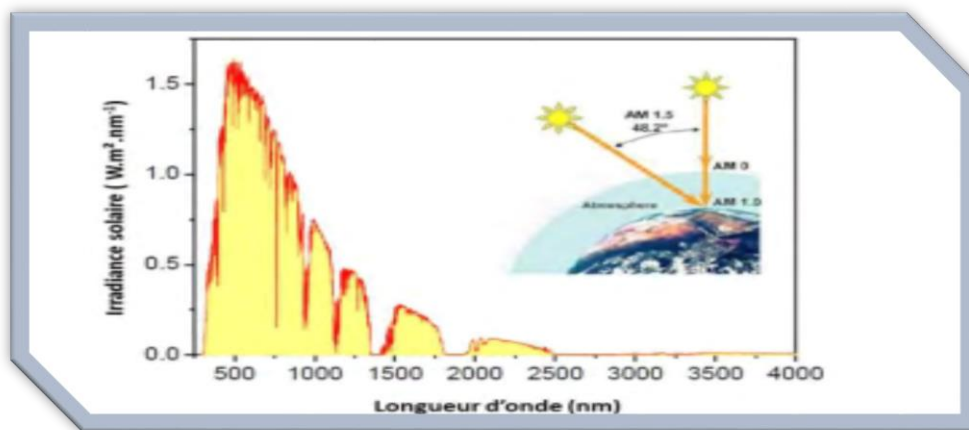


Figure I.8. Spectre solaire dans les conditions AM 1.5 de test standard pour le photovoltaïque [10].

I.5.7. 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 [11].



Figure I.9. Exemples de technologies photovoltaïques [12].

I.5.8. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque :

➤ Les inconvénients :

- ❖ La fabrication des panneaux photovoltaïques relève de la haute technologie demandant énormément de recherche et développement et donc des investissements coûteux.
- ❖ Les rendements des panneaux photovoltaïques sont encore faibles.
- ❖ Nécessite un système d'appoint (batteries) pour les installations domestiques.
- ❖ Le coût d'investissement sur une installation photovoltaïque est cher [13].

➤ **Les avantages :**

- ❖ Une fiabilité élevée car la majorité des fabricants des modules photovoltaïques garantissent leurs produits jusqu'à 25 ans.
- ❖ L'option modulaire que les panneaux photovoltaïques facilitent l'adaptation du montage avec des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt.
- ❖ Coût de fonctionnement et d'entretien réduits.
- ❖ Cette technologie possède un impact positif sur le plan écologique [14].

I.6. Le matériau pérovskite :

Le matériau pérovskite fut découvert en 1839 sous la forme CaTiO_3 , mais il fallut attendre les années 2000 pour une première démonstration de cellule photovoltaïque pérovskite [15].

La pérovskite est l'un des matériaux prometteurs du moment et pourrait remplacer le silicium des panneaux solaires. La pérovskite peut être déposée en solution, cela permet la réalisation des cellules photovoltaïques de grandes surfaces. La commercialisation des cellules à pérovskites repose sur l'amélioration du coût de l'installation par rapport aux technologies silicium et organiques Avec l'utilisation de matériaux absorbeur de lumière et matériaux d'électrodes déposés avec des techniques basses températures, telles que la pulvérisation, impression [16].

I.6.1. Structure cristallographique de la pérovskite :

Les pérovskites ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leur coefficient d'absorption élevé, grande mobilité de porteurs de charges, une longueur de diffusion de porteurs élevée et rendement important. La formule générale de la pérovskite est ABX_3 tel que : B est typiquement un métal cationique (Ti^{4+} , Cd^{4+} , Nb^{4+} , etc.), X est un anion (O^{2-} , I-, Br-, Cl-, etc.) et A (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc.) [16].

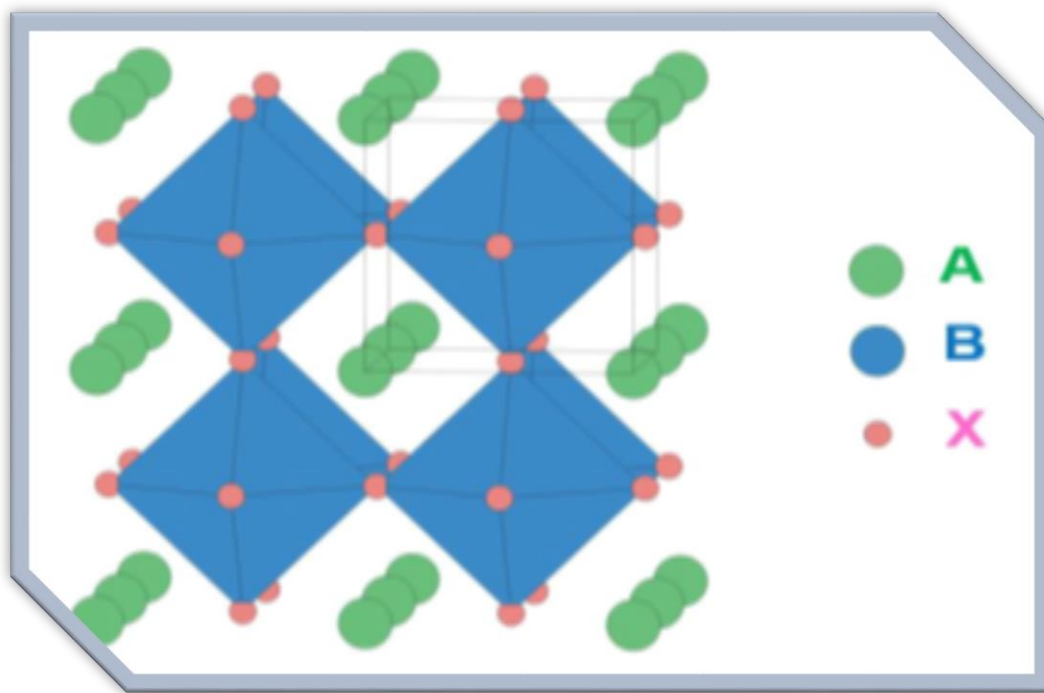


Figure I.10. Empilement 3D dans les trois dimensions [16].

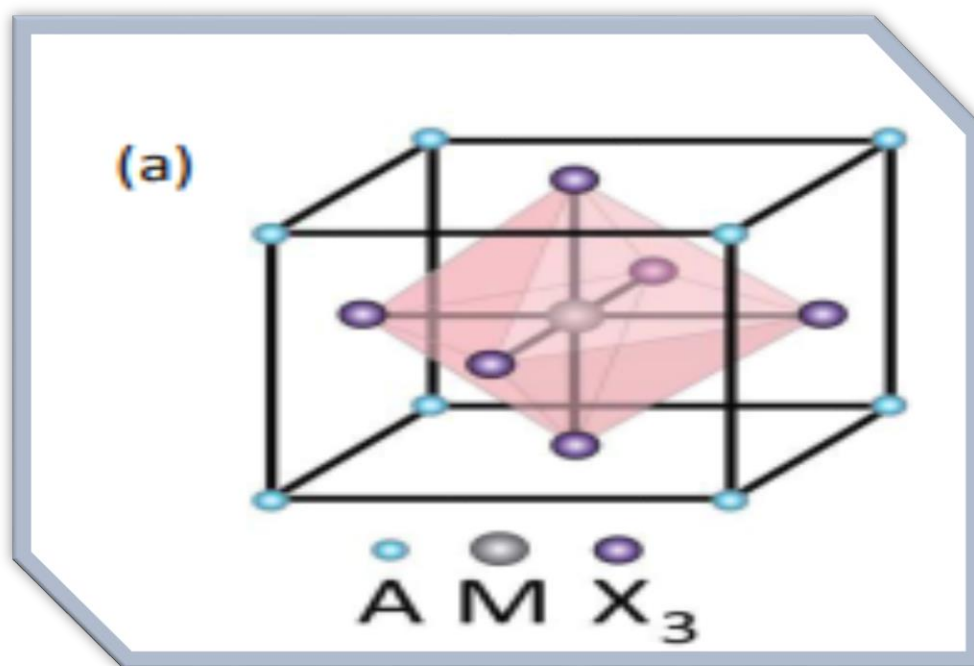


Figure I.11. Maille cubique de pérovskite, présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 [16].

Il est décomposé en deux groupes : les pérovskites inorganiques, qui sont sous forme d'oxydes, et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou hybrides (organiques-inorganiques) [17].

I.6.2. Les oxydes pérovskites ABO_3 :

Les oxydes complexes de structure pérovskite ont suscité beaucoup d'intérêt et ils font l'objet d'une étude approfondie depuis plus de 50 ans. La formule chimique de la pérovskite est de type ABO_3 composée de cation divalent A et Cation métallique B et l'oxygène comme étant anion [18].

I.6.3. Pérovskites halogénées :

Les pérovskites halogénées, sont intensivement étudiées depuis 2012 Lorsque que le cation A de la pérovskite ABX_3 est un cation organique, on parle de pérovskite hybride. X est un halogénure (Cl^- , Br^- ou I^-), et B représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} ou Sn^{2+} mais aussi Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ge^{2+} , Eu^{2+} , Cd^{2+} ou Yb^{2+} . Ces pérovskites halogénées peuvent être aussi totalement inorganiques lorsque le cation A est un alcalin, comme le césium Cs^+ [19].

	Oxydes	Halogénées inorganiques	Halogénées hybrides
A	Cation divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , ...)	Métal alcalin monovalent (Li^+ , Na^+ , K^+ , ...)	Petite molécule organique (MA (méthylammonium), FA (formamidinium), ...)
B	Cation métallique (Ti^{4+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , ...)	Métal ionique divalent (Pb^{2+} ou Sn^{2+})	
X	Oxygène	Halogène (Cl^- , Br^- ou I^-)	

Tableau III.1. Les différentes molécules correspondantes aux différentes familles de pérovskite [20].

Dans le domaine du photovoltaïque, les pérovskites hybrides halogénées ont suscité un grand engouement puisque ce sont celles qui ont donné les meilleures performances de conversion. Les premières cellules certifiées étaient d'ailleurs composées de pérovskite ayant pour formule chimique $CH_3NH_3PbI_3$ (ou MAPI). Les formules les plus répandues sont le FAPI, le MAPBr, le $MASnCl$ ou le $CsPbX_3$. En général, le chlore est souvent associé à l'iode (MAPICl).

Ces matériaux pérovskites sont faciles à fabriquer, à partir des solutions par des techniques simple, à faible coût tels que : roll-to-roll, sol gel, pulvérisation, ...

La structure cristalline de la pérovskite présente des transitions de phase, qui peuvent être dû à l'effet de la taille de composants, ou aux conditions externes comme la température, la pression,

l'environnement oxydant/réducteur. Induisent des distorsions de la liaison B-X, provoquant un décalage de l'octaèdre BX₆, affectant ainsi la symétrie cristalline [17].

I.6.4. Facteur de tolérance Goldshmid :

Introduit un facteur de tolérance quantitatif permettant de classer les différentes pérovskites en fonction de leurs structures, à partir des rayons ioniques des différents ions A, B et X notés respectivement r_A , r_B et r_X . En considérant chaque constituant comme une sphère dure, chaque ion étant en contact lorsque la structure de l'aristo type est vérifiée, on obtient alors la relation :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (\text{I.3})$$

Le facteur t n'est toutefois qu'indicatif et n'est pas autosuffisant dans la détermination d'une structure, mais souvent un encadrement de sa valeur permet tout de même d'avoir une idée de la structure adoptée, comme cela est présenté dans le **Tableau III.2** [21].

Valeur de t	Structure(s) possible(s)	Explication
> 1	Hexagonale	la taille du cation A est trop importante pour qu'A occupé le site cuboctaédrique.
de 0,9 à 1	Cubique	la taille des ions est idéale.
de 0,71 à 0,9	Orthorhombique	la taille du cation A est trop faible pour occuper totalement le site cuboctaédrique.
< 1	Autres structures	la taille du cation A est similaire au cation B

Tableau III.2. Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur [21].

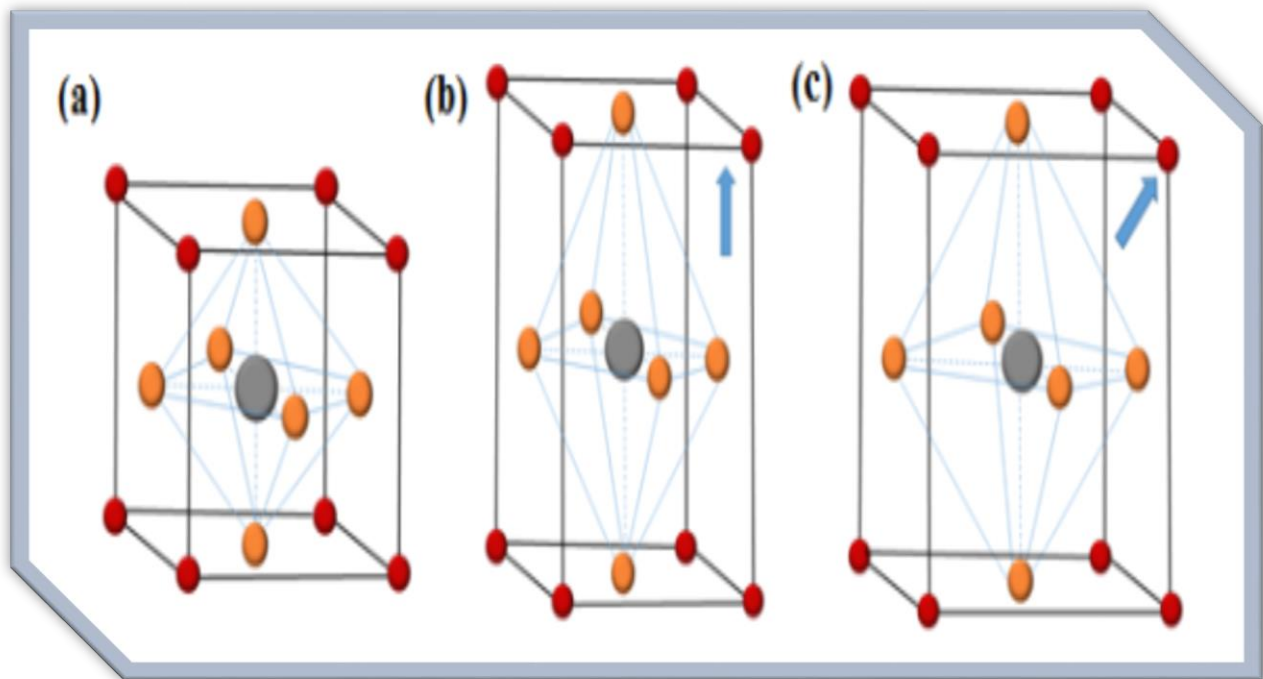


Figure I.12 Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; Avec A=rouge, B=gris et X=orange.

I.6.5. Cellule photovoltaïque pérovskite :

La conception des cellules solaires à base de la pérovskite, a connu un développement énorme, de nouvelles méthodes de fabrication ont été utilisées. Cependant, la technique d'impression va révolutionner le domaine photovoltaïque pour les nombreux avantages qu'elle possède tels que, son adaptation facile aux conditions ambiantes et aussi sa flexibilité au niveau du choix des matériaux.

La structure multicouche représente la configuration standard pour les cellules photovoltaïques à base de la pérovskite. Elle désigne un empilement de plusieurs couches minces. Cette configuration offre la possibilité d'un choix d'épaisseur plus large par rapport à la configuration bicouche, qui possède une épaisseur plus mince de la couche active (30-50 nm) ce qui pourrait éviter des courts-circuits (Drechsel et al, 2004) [22].

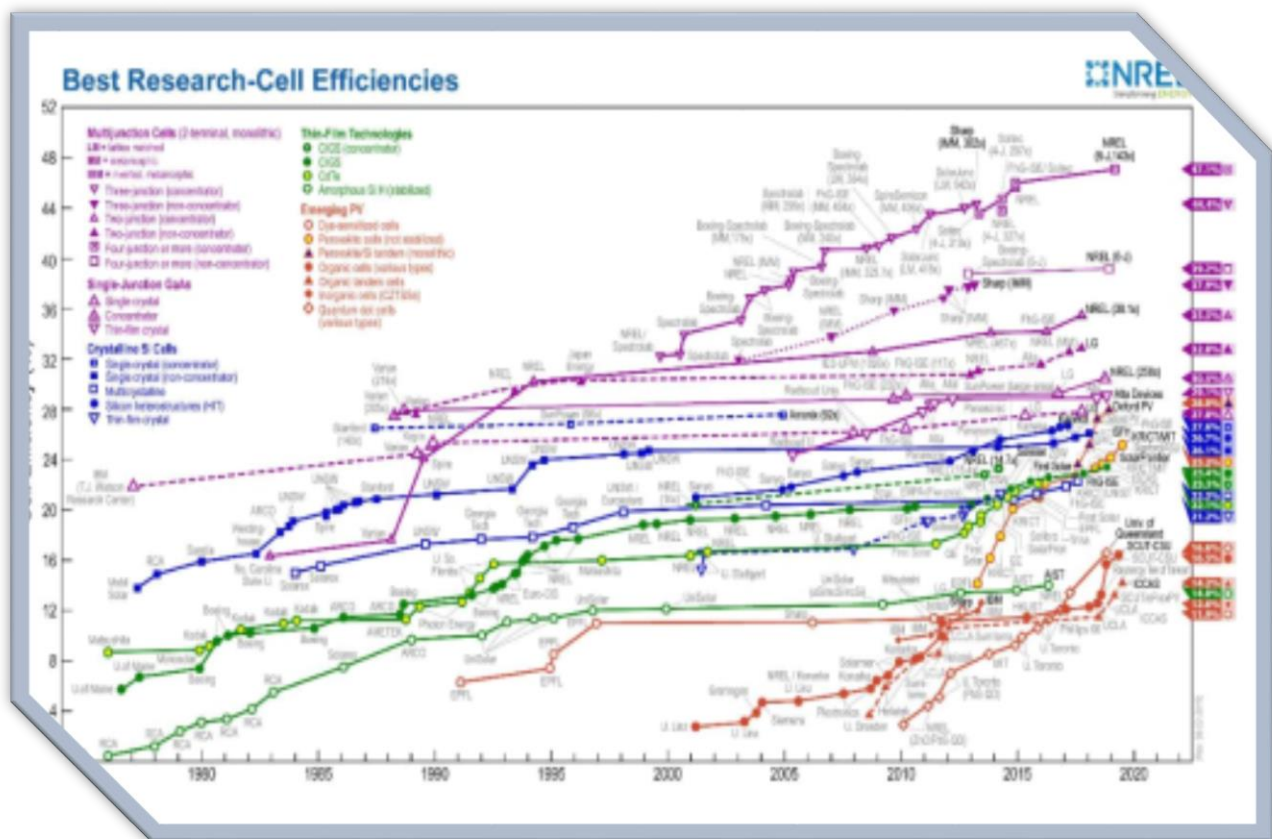


Figure I.13. Rendements de conversion certifiés des meilleures cellules solaires des laboratoires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques. Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable (NREL).

I.6.6. Fonctionnement d'une cellule pérovskite :

Une cellule solaire consiste à transformer l'énergie solaire en électricité. Afin d'atteindre ce but, les semi-conducteurs possédant intrinsèquement une bande interdite (gap) sont employés pour absorber la lumière. De manière générale, nous pouvons résumer le mécanisme de fonctionnement en plusieurs étapes : absorption du photon, séparation de charges, transport de charges et collection de charges (**Figure I.13**). Dans le cas des cellules pérovskites, ces dernières étapes sont possibles grâce à la présence de contacts sélectifs [23].

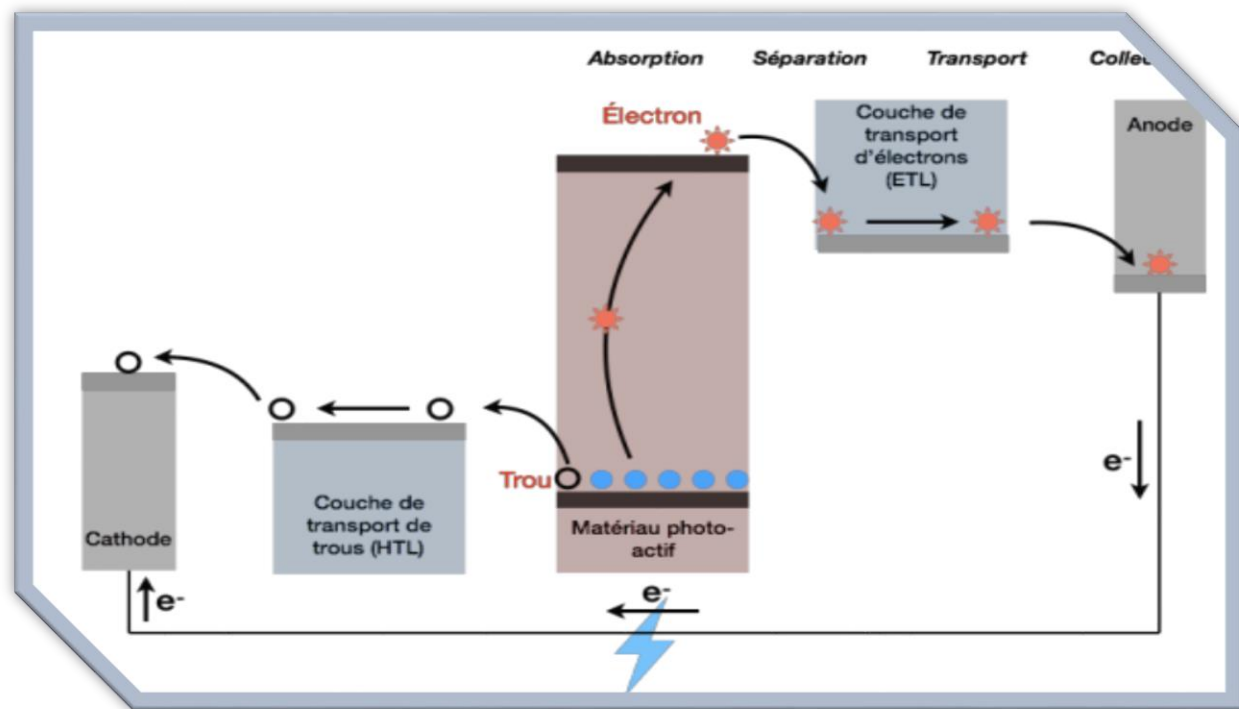


Figure I.14. Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire avec contacts sélectifs pour les électrons et trous [23].

I.6.7. 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 I.15** une description des architectures qui existent et leur développement, ainsi que les principaux matériaux utilisés pour chaque type de structure [11].

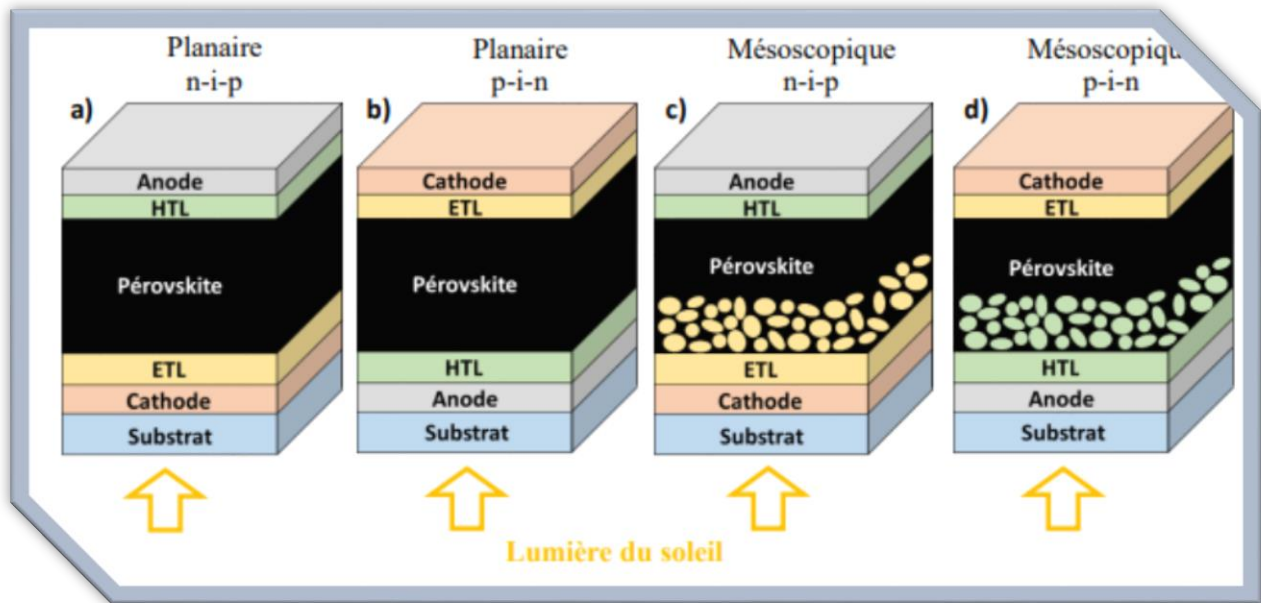


Figure I.15. Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites :
 a) planaire type N-I-P b) planaire type P-I-N c) mésoscopique type N-I-P d)
 mésoscopique type P-I-N [24].

Les abréviations ETL et HTL correspondent aux transporteurs des électrons et des trous, respectivement (en anglais : ETL = électron transporting layer, HTL = hole transporting layer). Ces composants ETL et HTL ont pour rôle d'extraire sélectivement les électrons et les trous photo-générés par le matériau Pérovskite et d'acheminer ces charges jusqu'aux électrodes de contact [24].

I.6.8. 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, 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 Voc 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-conducteurs, 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 [11].

I.6.9. Schéma équivalent d'une cellule à pérovskites :

Une cellule solaire à pérovskites peut être modélisée par un schéma équivalent comme le montre la **Figure I.16**. Elle est constituée d'un générateur de courant I_{ph} en parallèle avec une diode D . La résistance série R_s représente les interfaces entre électrodes et couche de pérovskite. La résistance parallèle R_{sh} représente les phénomènes de recombinaison des matériaux pérovskites [16].

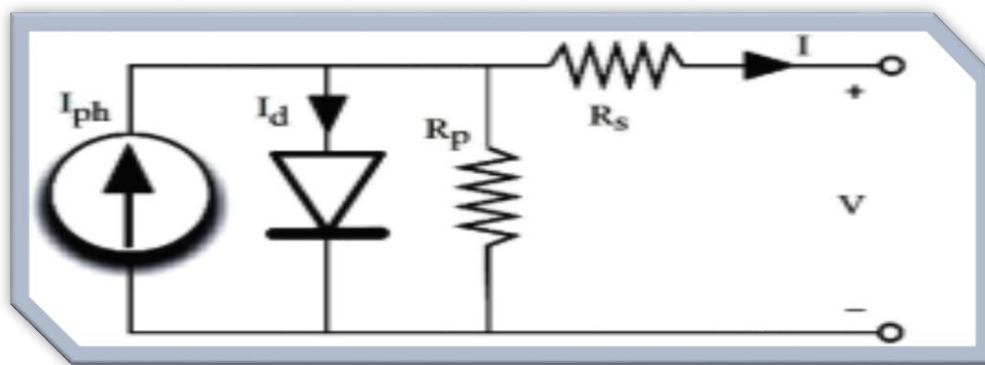


Figure I.16. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque à base de matériaux pérovskites [16].

Références :

- [1] Christian Matulu, Sciences Appliquées, Université de Lubumbashi, République démocratique du Congo, 2010.
- [2] MERIEM, B. A. R. A., et al, Thèse de Doctorat, Université Abdelhafid boussouf, Mila.
- [3] Zerrouki zoulikha et Bereksi Reguig Rym, Thèse de Master, Génie Electrique et Electronique, Instrumentation Electronique, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [4] KALLA Fayçal, Thèse de Doctorat, Mécanique, Energétique, Université de Batna 2, 2014.
- [5] Halouane Assia, Thèse de Master, Génie Mécanique, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2017.
- [6] DOUMANE RADHIA, Thèse de Doctorat, Génie Mécanique, Système Energétiques Avancés, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2018.
- [7] Salaheddine Bensalem, Thèse de Magistère, physique, Energétique et Mécanique des Fluides, Université Farhat Abbas, Sétif, 2011.
- [8] Ayache Khedidja, Thèse de Magistère, Electronique, Commande des Machines Electriques, Université Mohamed Chérif Messaâdia, Souk-Ahras, 2014.
- [9] « L'électricité solaire, une énergie inépuisable », [docplayer.fr/2006672-L- electricité-solaire-une-energie-inepuisable.html](http://docplayer.fr/2006672-L-electricite-solaire-une-energie-inepuisable.html), dernier accès 20-01- 2018.
- [10] LE BORGNE Damien, Thèse de Doctorat, Chimie Moléculaire, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), France, 2016.
- [11] Pia Dally, Thèse de Doctorat, Matériaux, Génie Civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes, France, 2019.
- [12] Raphaëlle Belchi, Thèse de Doctorat, Chimie, Matériaux, Université Paris Saclay (COMUE), France, 2019.
- [13] Sofia,B.L, Cours Energie Solaire Photovoltaïque, Université A. Mira, Bejaia, 2014.
- [14] Kanoun Ahmed-Ali, Thèse de Doctorat, Physique, Science des Matériaux, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2019.
- [15] B. O'Regan and M. Grätzel, vol. 353, no. 24, pp. 737–740, 1991.
- [16] O. Ourahmoun, Laboratoire des Technologies Avancée, LATAGE, Génie Electrique et d'Informatique, Université Mouloud Mammeri, UMMTO, B.P. N°17 15000, Tizi-Ouzou, 2018.

- [17]AIT ADI Samira, Thèse de Doctorat, Physique, Nanoscience, Nanotechnologie, Nanométrie, Université d'Oran 1.
- [18] F. Galasso, « Perovskites and High Tc Superconductors ».
- [19] Maroua Ben Haj Salah, Thèse de Doctorat, Chimie, Matériaux. Université d'Angers, France, Université de Sfax, Tunisie, 2019.
- [20] Florian BERRY, Thèse de Doctorat, Electronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser, Université de Lyon, France, 2020.
- [21] Christophe Celindano, Thèse de Doctorat, Physique, Milieux denses et Matériaux, Université de Lorraine, France, 2020.
- [22] Moulay Ahmed, Mémoire présenté à l'école de technologie supérieure comme exigence partielle à l'obtention de la maîtrise avec Mémoire en génie, des énergies renouvelables et efficacité énergétique, Ecole de technologie supérieure Université du Québec, Canada, 2019.
- [23] Xiaoyang CHE, Thèse de Doctorat, Science des matériaux, Université DE RENNES 1, 2018.
- [24] Antonin Leblanc, Thèse de Doctorat, Chimie Inorganique, Université d'Angers, France, 2019.



Chapitre II

Méthodes de calcul



II.1. Introduction :

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

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

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

II.2. Équation de Schrödinger :

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

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

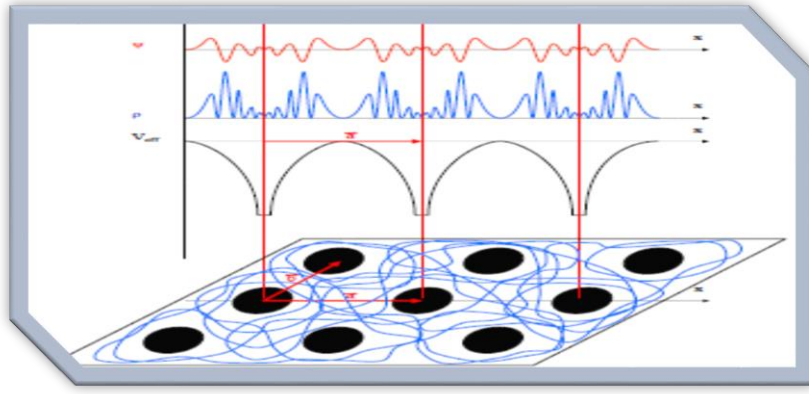


Figure II.1. La forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal.

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

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (\text{II.2})$$

Où l'on a posé :

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

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

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

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

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

T_e : Énergie cinétique totale des électrons

T_N : Énergie cinétique totale des noyaux

V_{ee} : Énergie potentielle d'interaction électron-électron

V_{NN} : Énergie potentielle d'interaction noyau-noyau

V_{Ne} : Énergie potentielle d'interaction noyau-électron

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

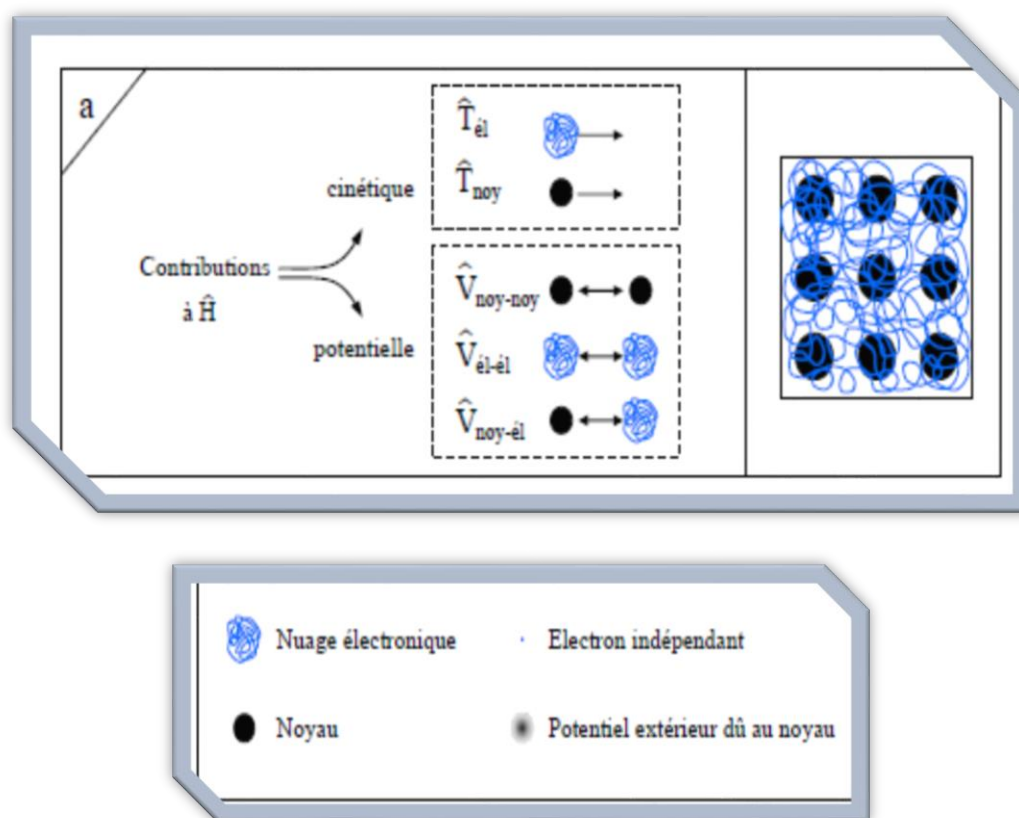


Figure II.2. Illustration de la partie cinétique et potentielle de l'hamiltonien.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

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

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

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (\text{II.8})$$

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

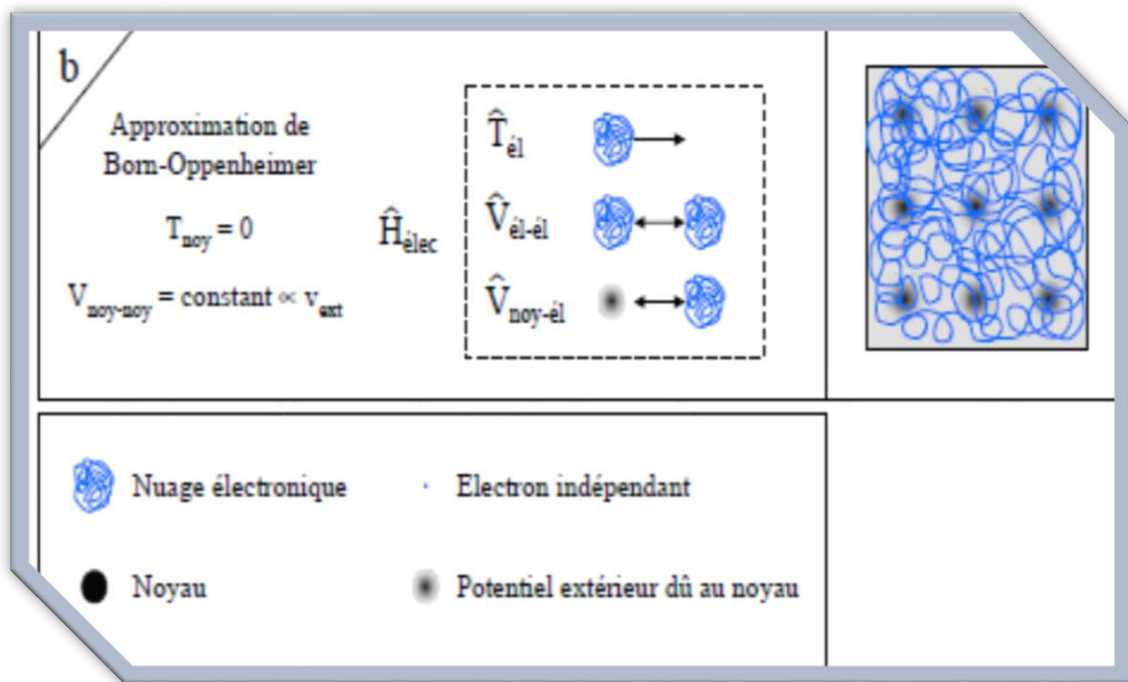


Figure II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.

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

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

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

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

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

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

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

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.3.1. La densité électronique

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

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

II.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

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

II.3.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

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

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

$$\begin{array}{ccc} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) & \Leftarrow & \rho_0(\mathbf{r}) \\ \downarrow & . & \uparrow \\ \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) \end{array} \quad (\text{II.16})$$

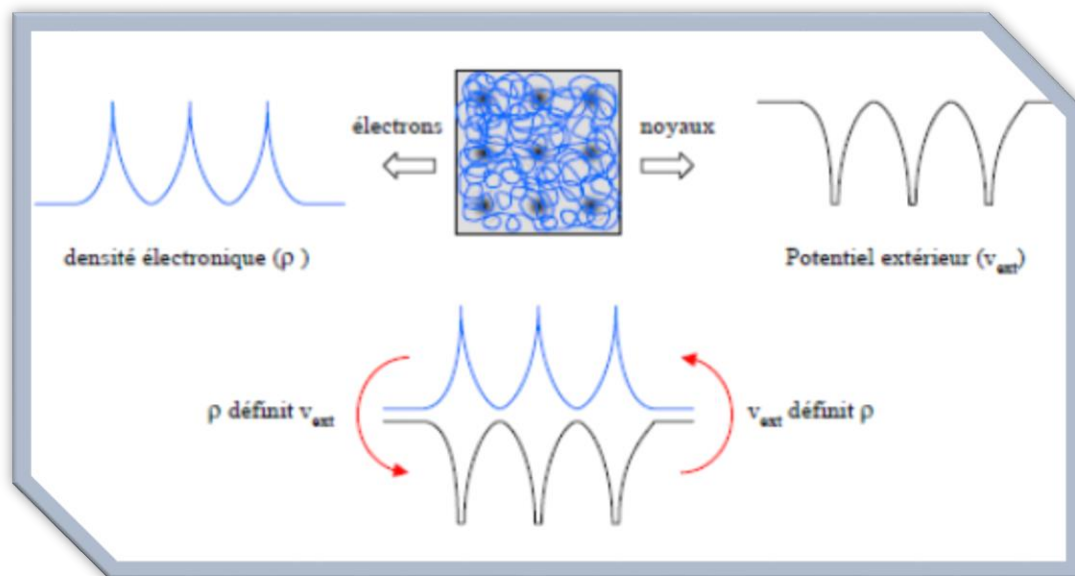


Figure II.4. La première approximation de Hohenberg et Khon.

II.3.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

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

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

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II.17})$$

ρ_0 : représente la densité de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle [12].

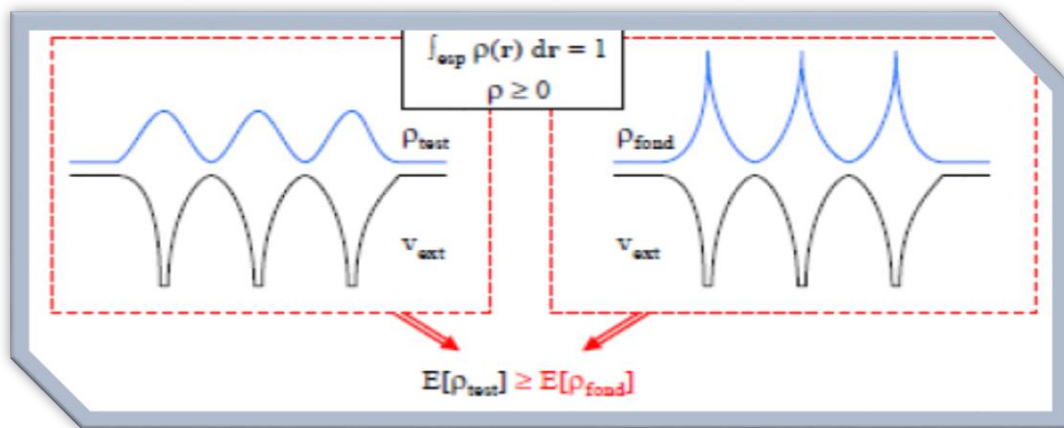


Figure II.5. La deuxième approximation de Hohenberg et Khon.

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

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

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

II.3.3. Les équations de Kohn-Sham :

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_r^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

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

$$\text{Et} \quad V_C(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{\text{il}} \frac{Z_{\text{l}}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\text{l}}|} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.21})$$

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

$$\nabla^2 V_C(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.22})$$

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

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

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r})^* \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

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

$$\mathbf{H}_{\text{KS}} \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

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

Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivant :

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

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

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

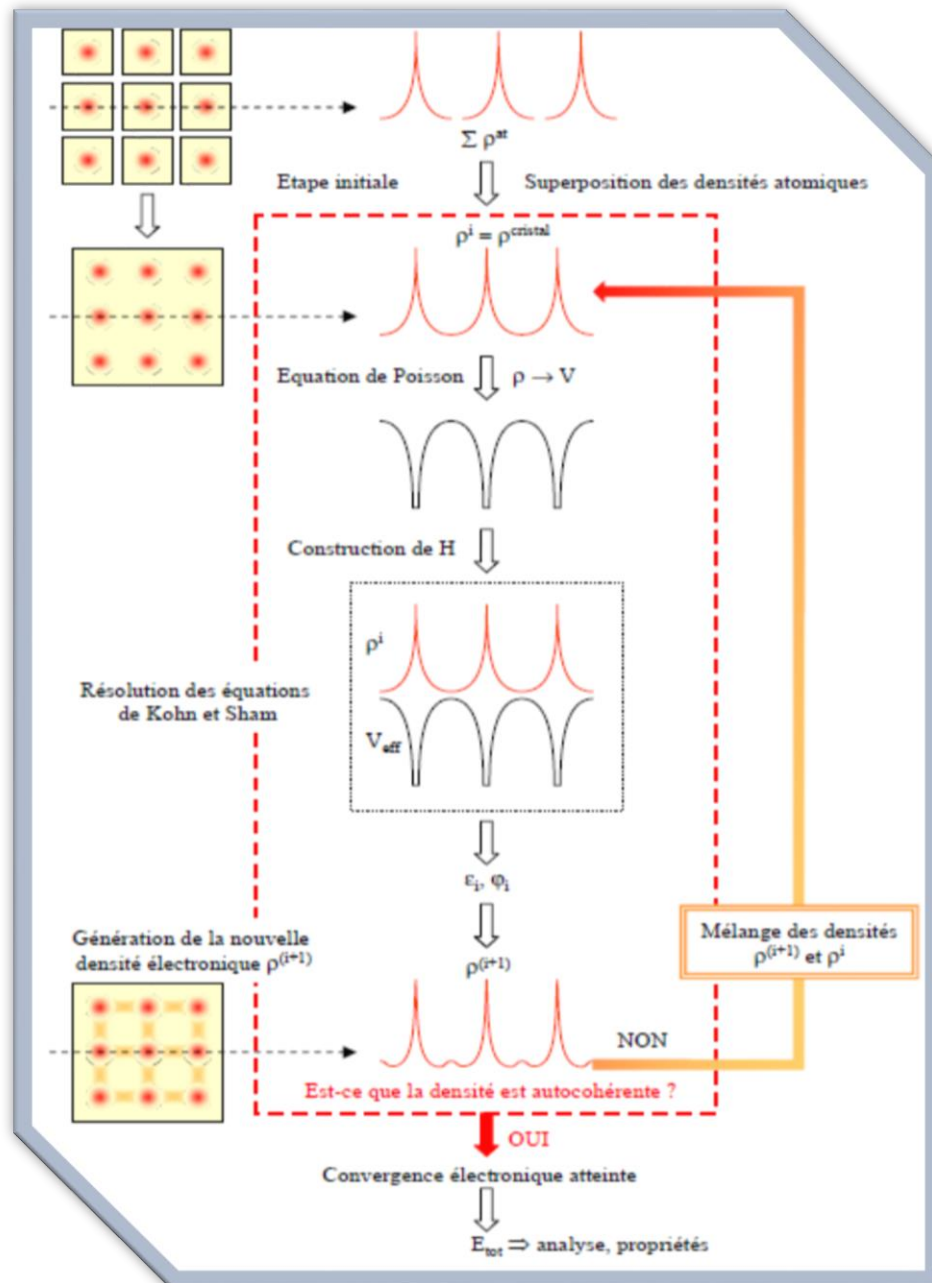


Figure II.6. Cycle auto-cohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique.

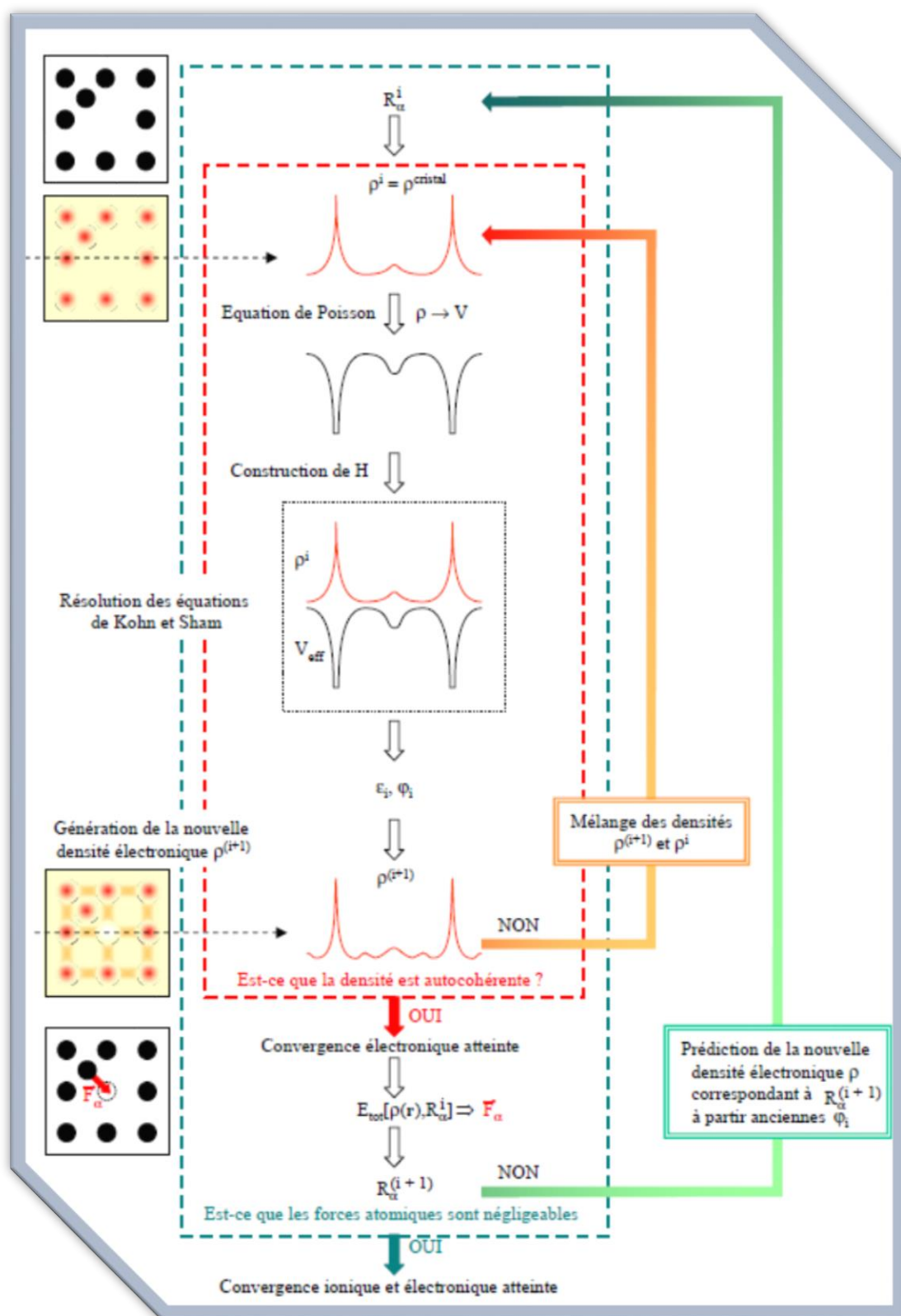


Figure II.7. Cycle auto-cohérent lors d'une optimisation de géométrie.

II.3.4. Implémentation de la DFT :

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

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

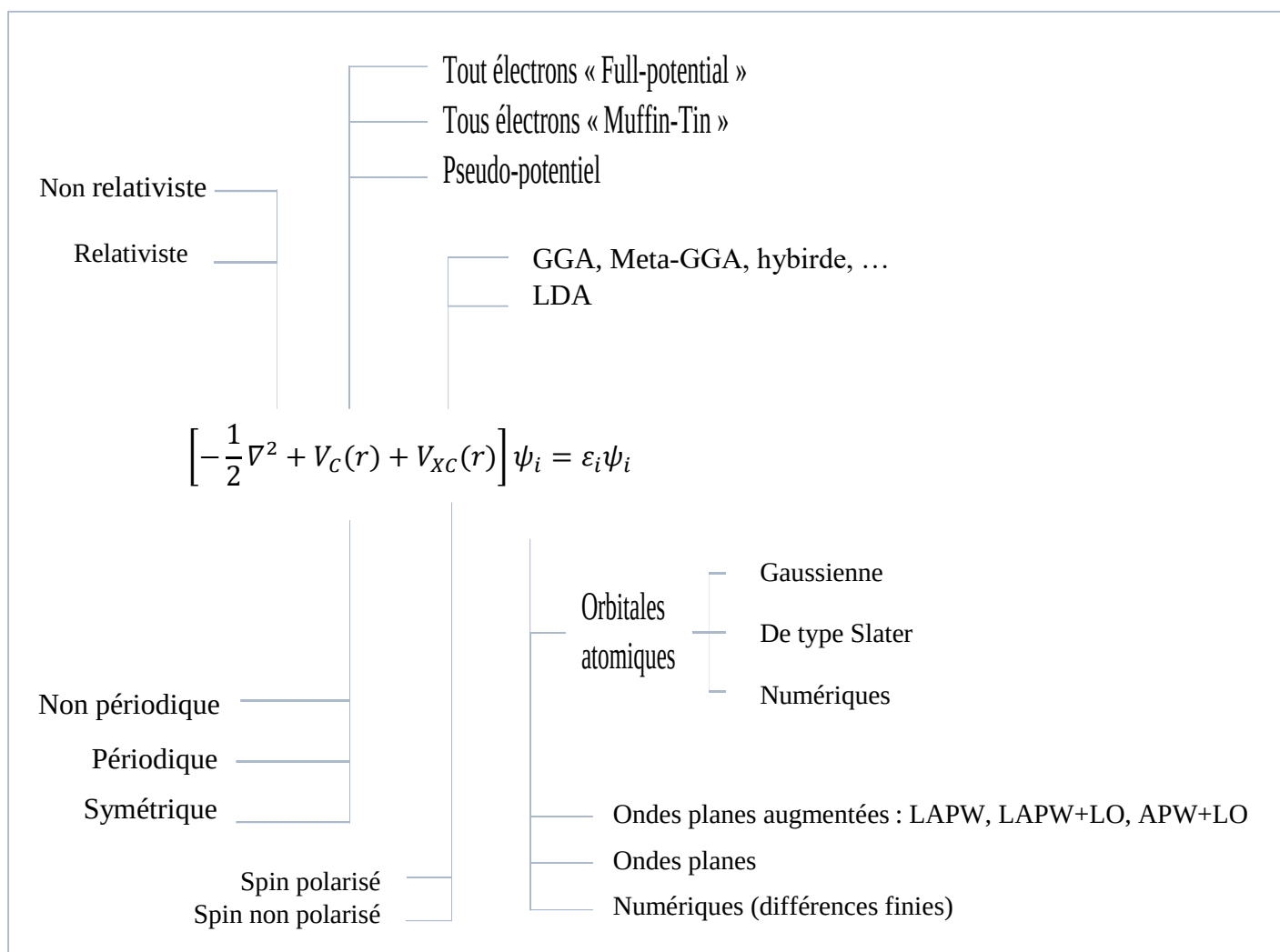


Figure II.8. Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.

II.3.5. Fonctionnelle énergie d'échange-corrélation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans la plupart des cas, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap comparée à celle trouvée expérimentalement. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, des approches sont proposées parmi celle-ci une nouvelle version du

potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [19], a été publiée par Tran et Blaha. Il s'agit du potentiel mBJ (mBJ : modified Becke Johnson Potentiel) dit aussi le potentiel TB (TB : Tran-Blaha) [20].

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

La forme de potentiel mbj est la suivant :

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

D' où :

L'indice σ : est la notion de spin.

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

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

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

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

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

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

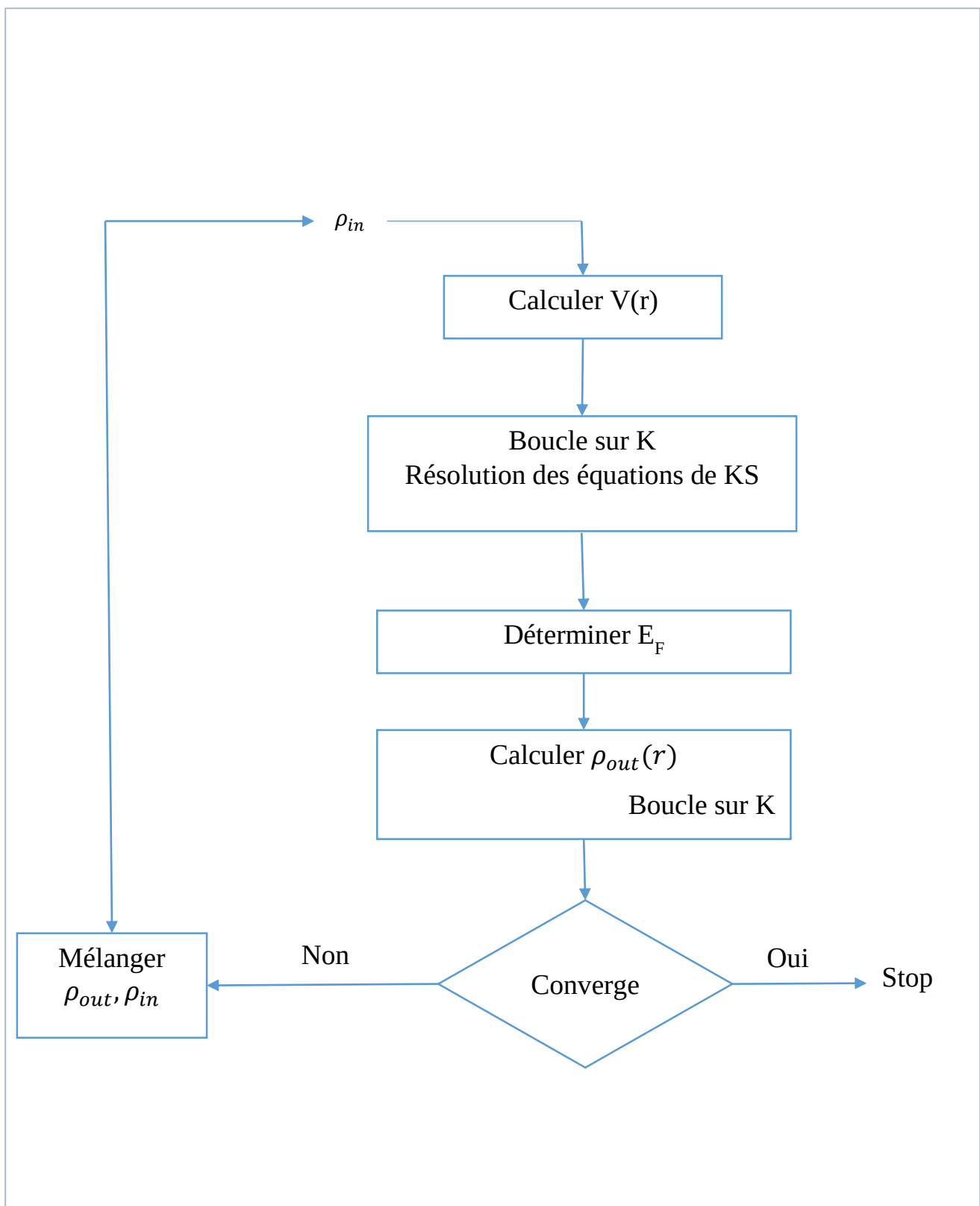
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.32)$$

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

L'indice « in » indique une donnée entrante.

« out » indique une donnée résultante.

α : est le paramètre de mixage.

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

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

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

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

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

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

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

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

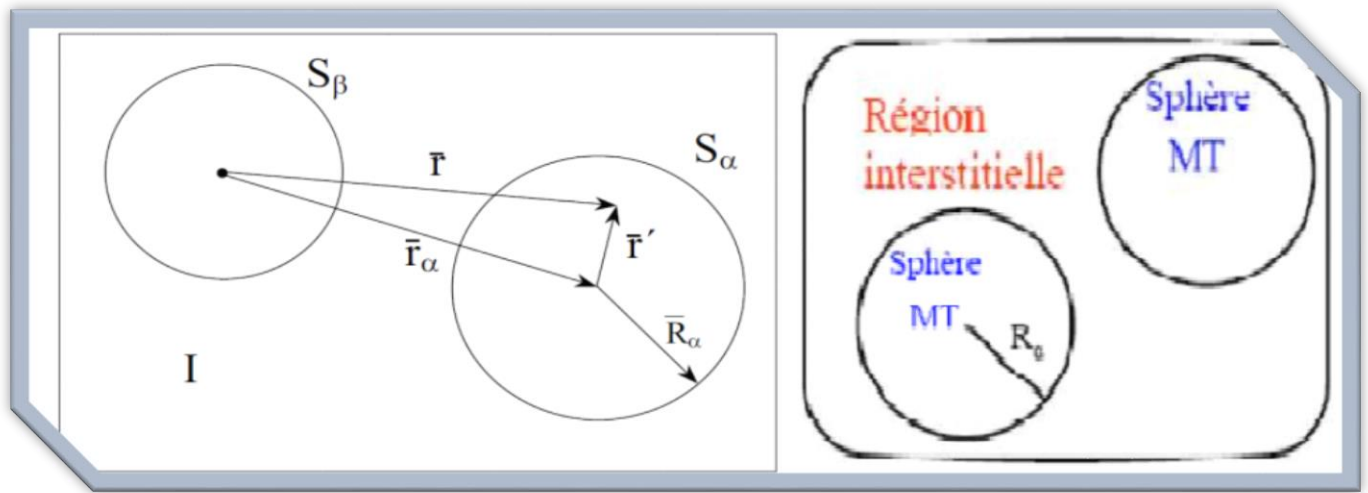


Figure II.10. Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

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

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

Où :

Ω : Le volume de la cellule

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

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

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

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

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (II.36)$$

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

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

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

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

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

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

dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW, ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface et de structures électroniques [25].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre

El_i de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes [27].

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

Les fonctions U_l et $\tilde{U}_l$ 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 l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

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

II.6. Le code de calcul Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (**Figure II.11**) qui sont liés par C. Shell Script:

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

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

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

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

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

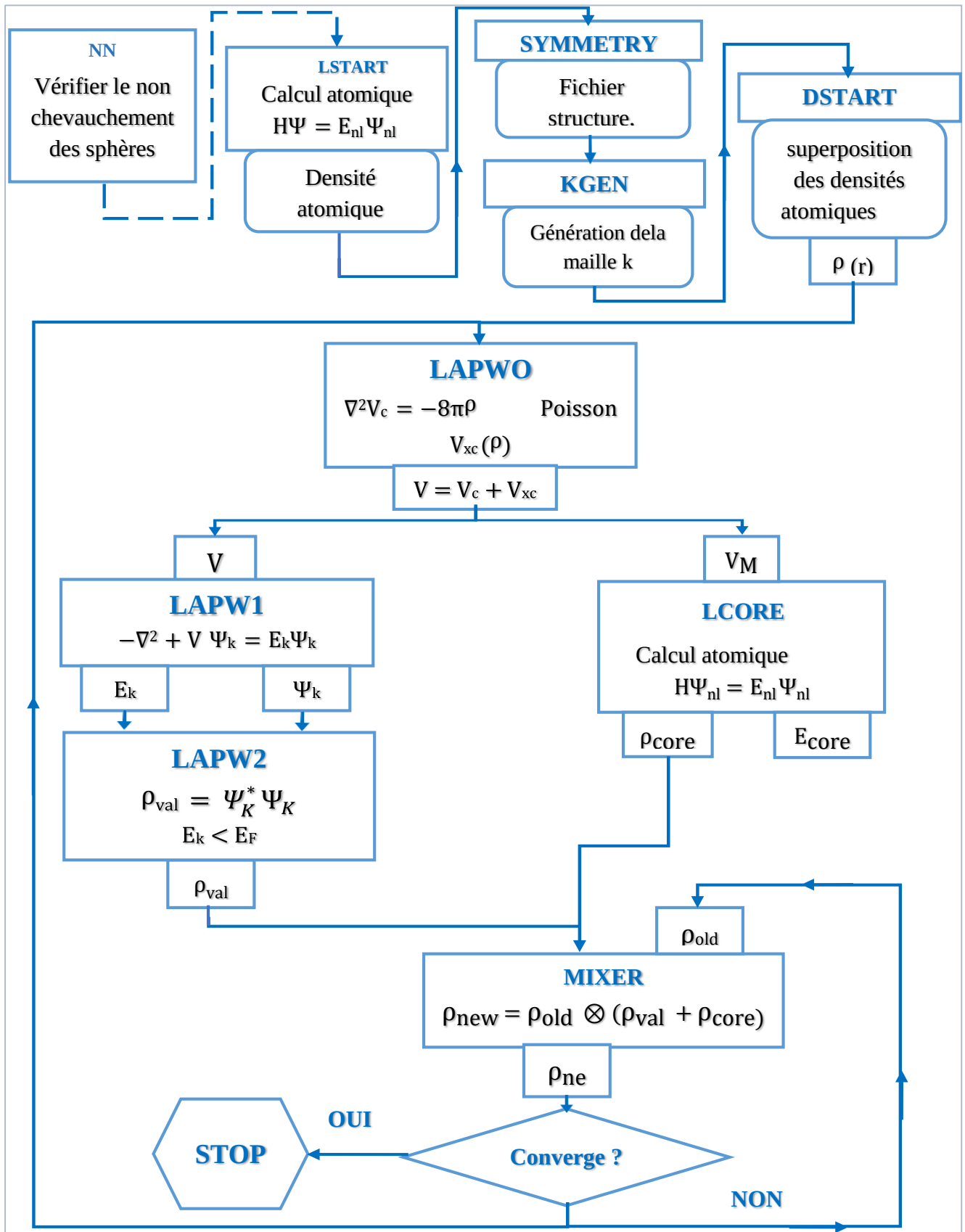


Figure II.11. Structure du programme WIEN2K.

Références :

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

[24] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12, 3060, 1975.

[25] Bennadji Abderrahim, Thèse de Doctorat, Physique, Modélisation et Simulation Numérique, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès, 2016.

[26] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F5, 661, 1979.

[27] Reguieg Soumia, Thèse de Magistère, Physique, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, 2012.

[28] Fouad El Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Science des Matériaux [cond-mat.mtrl-sci], Université Paul Verlaine-Metz, Français, 2000.



Chapitre III

Résultats et discussion



III.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètres du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique réelle et imaginaire, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, Réflectivité optique, La conductivité optique et la fonction de perte d'énergie) du composé CsPbI_3 . On utilise le code (Wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Nous avons utilisé les trois approximations suivantes : approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisées (GGA) et le (mBJ) le potentiel modifié de Beck Johnson dans chaque structure pérovskite cubique et orthorhombique. Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

III.2. Cristallographie :

La pérovskite dispose d'une structure de type cubique CsPbI_3 de groupe de la symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ et l'orthorhombique CsPbI_3 du groupe de symétrie Pnma sont illustrées dans la **Figure III.1**

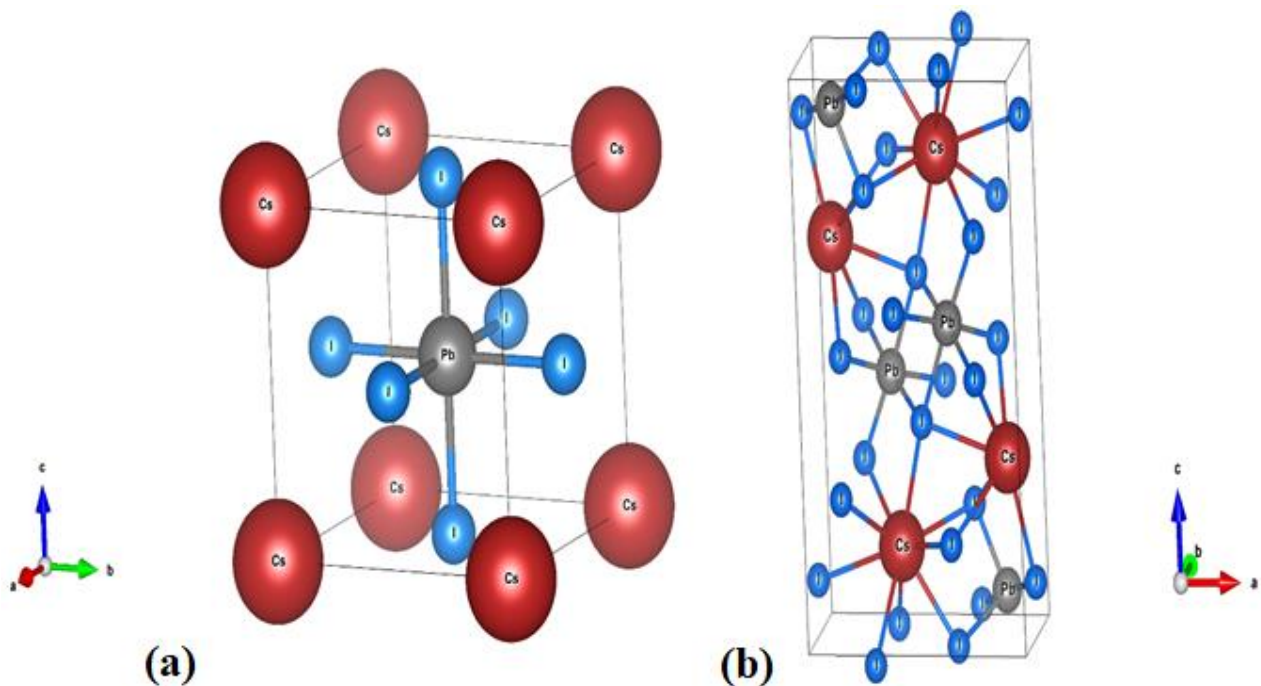


Figure III.1. (a) Structure cristalline cubique (b) Structure cristalline orthorhombique.

Le motif de la structure est constitué d'un atome Cs et d'un atome de Pb et d'un atome I et la configuration électronique de ces éléments sont :

Le composé	Structure	La configuration électronique des éléments	Les positions des atomes
CsPbI ₃	Cubique	[Cs]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$. [Pb]: $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. [I]: $4d^{10} 5s^2 5p^5$	Cs: (0, 0, 0), (0, 0, 0), (0, 0, 0). Pb: (0.5, 0.5, 0.5), (0.5, 0.5, 0.5), (0.5, 0.5, 0.5). I: (0.5, 0.5, 0), (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5).
	Orthorhombique		Cs : (0.25, 0.4184, 0.8278), (0.25, 0.9184, 0.6722), (0.75, 0.5816, 0.1722), (0.75, 0.0816, 0.3278). Pb : (0.25, 0.6612, 0.4392), (0.25, 0.1612, 0.0608), (0.75, 0.3388, 0.5608), (0.75, 0.8388, 0.9392). I : (0.25, 0.1638, 0.4994), (0.25, 0.6638, 0.0006), (0.25, 0.5287, 0.6116), (0.25, 0.0287, 0.8884), (0.25, 0.7972, 0.2885), (0.25, 0.2972, 0.2115), (0.75, 0.8362, 0.5006), (0.75, 0.3362, 0.9994), (0.75, 0.3362, 0.9994), (0.75, 0.4713, 0.3884), (0.75, 0.9713, 0.1116), (0.75, 0.2028, 0.7115), (0.75, 0.7028, 0.7885).

Tableau III.1. La configuration électronique des éléments et les positions des atomes du composé CsPbI₃.

III.3. Détails de calcul :

Dans notre travail, les propriétés structurales, électroniques et optiques de pérovskite CsPbI_3 dans la structure pérovskite cubique et orthorhombique sont calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à potentiel total FP-LAPW implantée dans le code WIEN2k.

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

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

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

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

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	$R_{mt}(Cs)$	$R_{mt}(Pb)$	$R_{mt}(I)$
CsPbI_3	GGA	8	900	2.5	2.5	2.5
	LDA	8	900	2.5	2.5	2.5

Tableau III.2. Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} pour le composé CsPbI_3 .

III.4. Les propriétés structurales du composé CsPbI₃ :

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux :

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

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

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

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

Où

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

P : la pression pour un volume V .

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

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

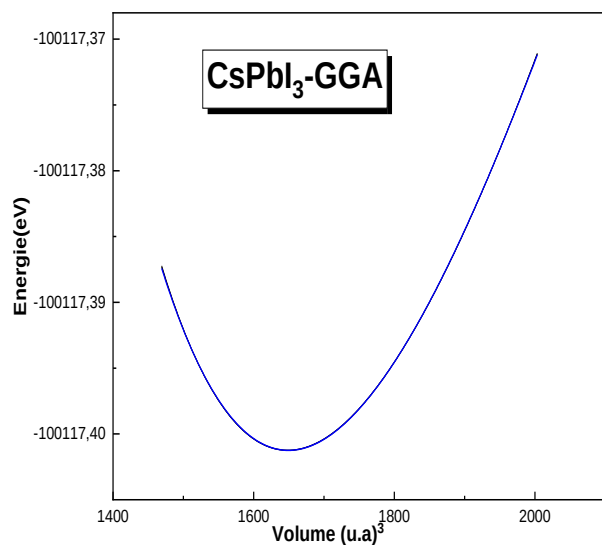
Toutes les valeurs obtenues pour le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B), sa dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale en utilisant les deux fonctionnelles «LDA et GGA» dans chaque structure pérovskite cubique et orthorhombique sont regroupées dans le Tableau III.3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

structure	Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Autre Résultats
cubique	CsPbI ₃	a (A ⁰)	6.2520	6.1419	6.33 [3].
		B(GPa)	16.8168	20.6840	
		B'	4.5827	4.9284	
		Emin(Ry)	-100117.401247	-100083.305783	
orthorhombique					
		a (A ⁰)	10.583544		10.812 [4].
		b (A ⁰)	4.762594		4.879 [4].
		c (A ⁰)	17.992025		18.213 [4].
		B(GPa)	19.5780		
		B'	3.9228		
		Emin(Ry)	-400469.667359		

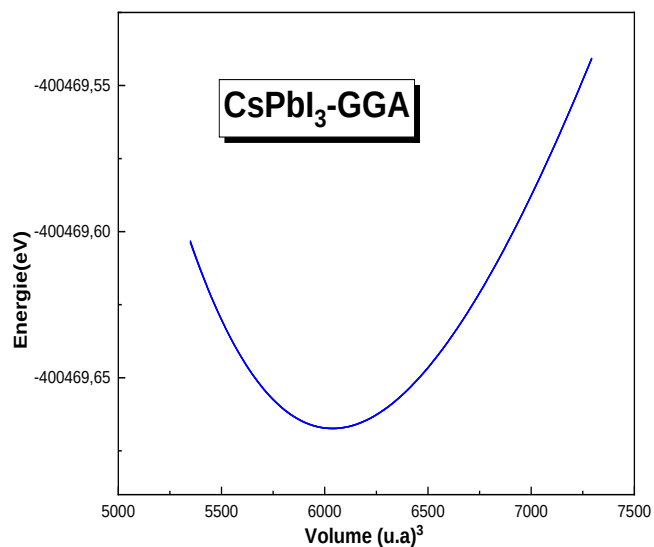
Tableau III.3. Le paramètre du réseau $a(\text{\AA})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale $E(\text{Ry})$ calculées par les deux approximations GGA et LDA.

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

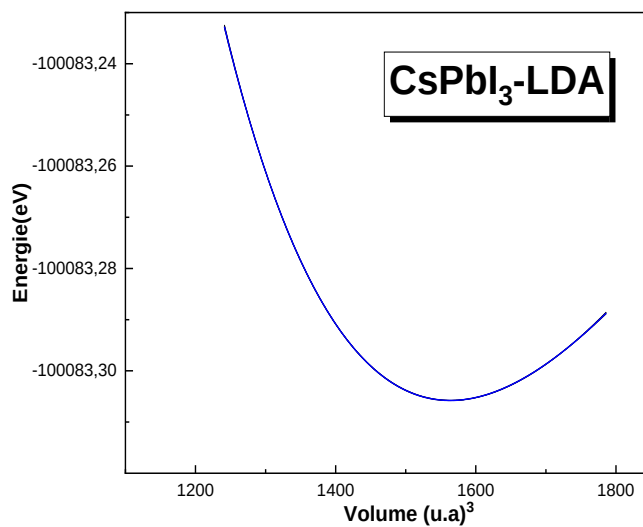
Tandis que pour le structure pérovskite orthorhombique, la fonctionnelle GGA a donné des valeurs plus proches de celles de l'expérimental pour chaque les valeurs structure a , b , c .



a- Structure cubique



b- structure orthorhombique



c- Structure cubique

Figure III.2. La variation de l'énergie en fonction du volume du CsPbI₃ Calculée par l'approximation LDA et GGA.

III.5. Les propriétés électroniques du composé CsPbI_3 :

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

Dans cette partie, on a étudié les propriétés électroniques de composé CsPbI_3 de chaque structure, le calcul des résultats obtenu est effectué par les trois approximations GGA, LDA, mBJ .

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

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

On distingue deux types de gap :

- Gap direct : le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence.
- Gap indirect : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en des points différents de l'espace réciproque

Nous avons calculé les structures de bande électroniques du CsPbI_3 à ses constantes de réseau d'équilibre à différents hauts point de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA dans chaque structure pérovskite cubique et orthorhombique les courbes de structures de bandes obtenues sont représentés sur les Figures :

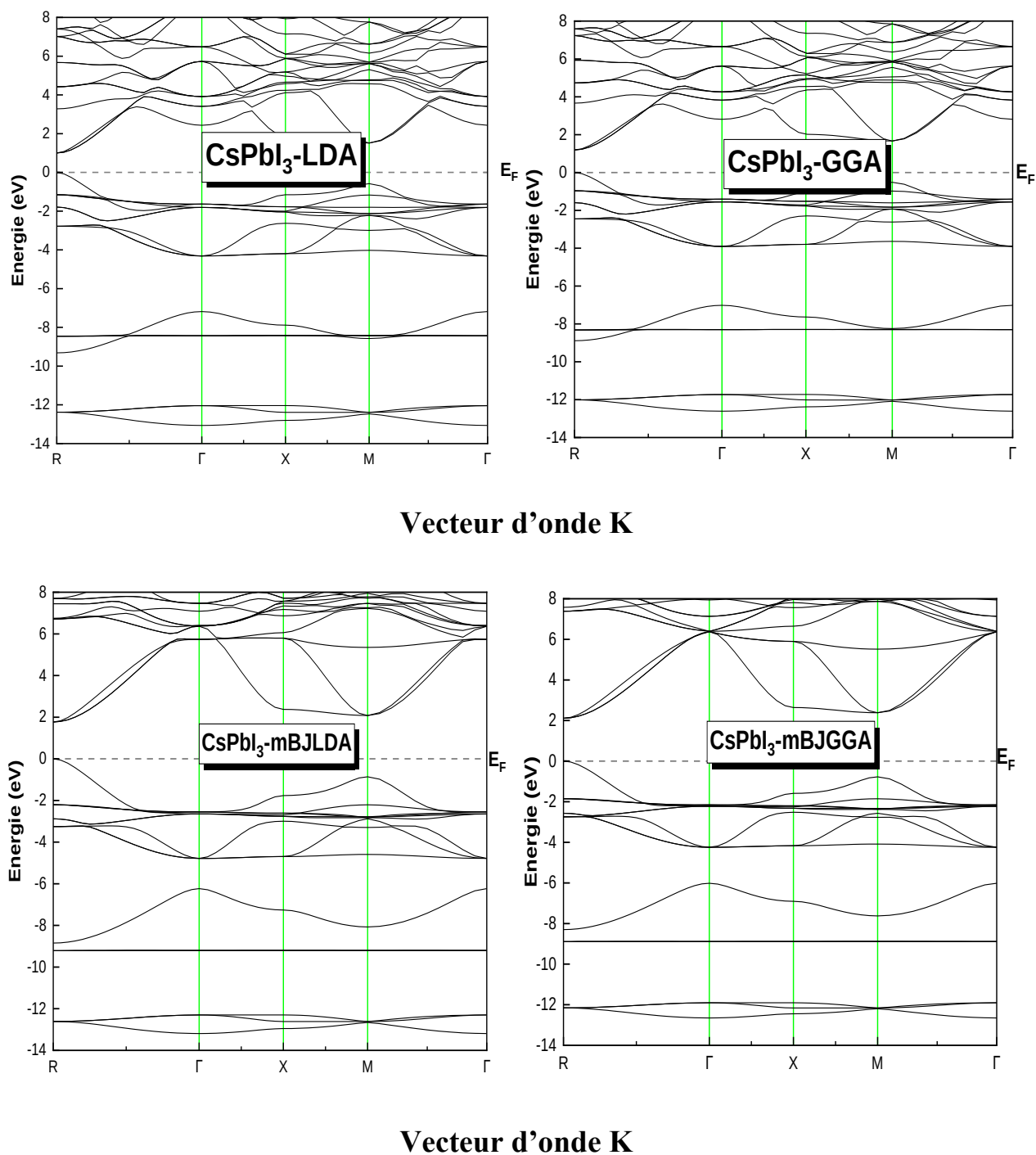


Figure III.3. Structures de bandes d'énergie du CsPbI_3 obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Cubique.

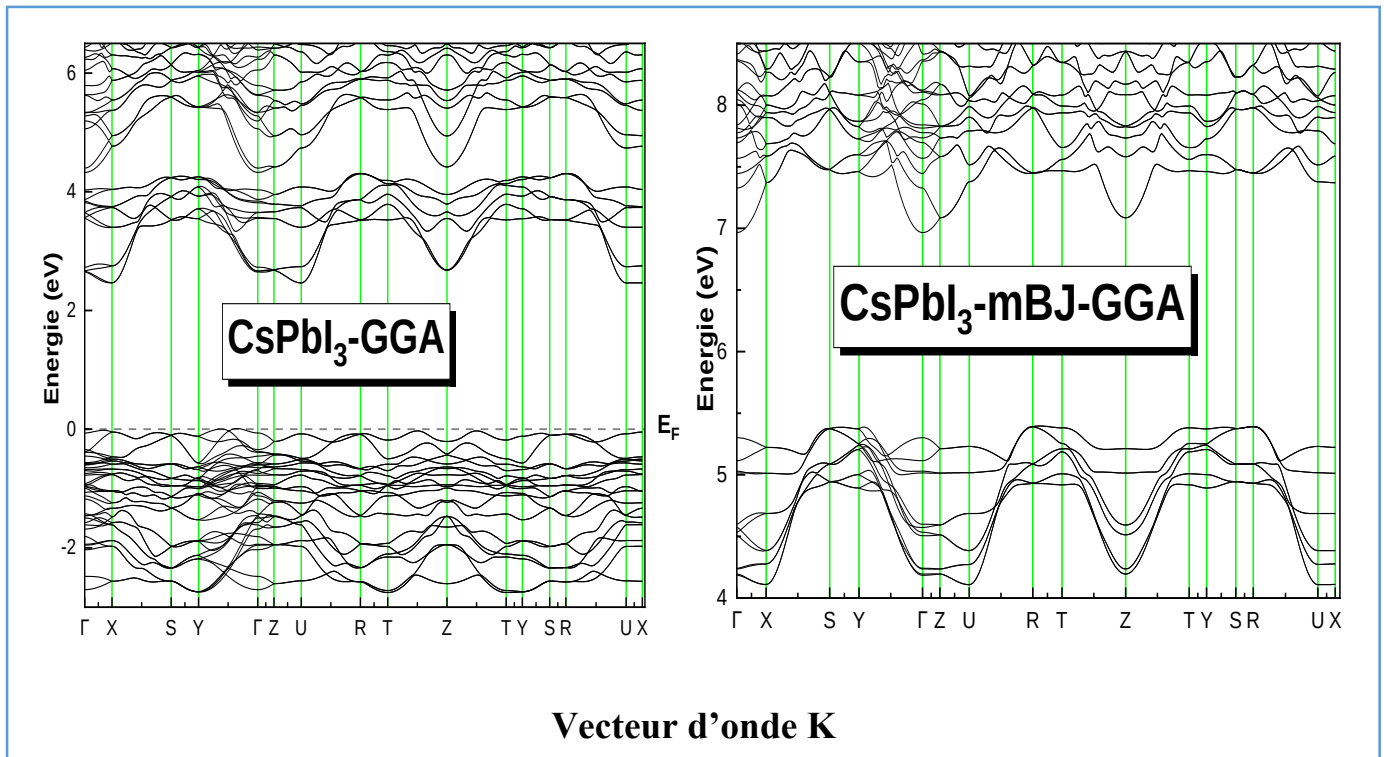


Figure III.4. Structures de bandes d'énergie du CsPbI_3 obtenue par l'approximation LDA, GGA, et mBJ dans la phase Orthorhombique.

➤ à travers les courbes nous pouvons remarquer que le composé CsPbI_3 possède : un gap direct c'est dire que le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence (R-R)

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

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

structure	Le composé	Gap d'énergie (eV)				
		LDA	GGA	mBJ-LDA	mBJ-GGA	Théorique
cubique	CsPbI ₃	1.000	1.190	1.768	2.112	1.73 [3]
orthorhombique			2.485		4.122	2.522 [4]

Tableau III.4. Les valeurs des gaps énergétiques pour le composé CsPbI₃ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA.

Pour la structure pérovskite cubique :

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique est égal à $E_g=1.73$ eV, et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g=1.768$ eV.

Pour la structure pérovskite orthorhombique :

La valeur obtenue dans l'approximation GGA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique est égal à $E_g=2.522$ eV, et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g=2.485$ eV.

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

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

Nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) du composé CsPbI₃ en utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA dans la structure pérovskite cubique et les approximations GGA, mBJ-GGA dans la structure pérovskite orthorhombique.

Les résultats de ces derniers ont été illustrés dans **les figures III (5-6)** :

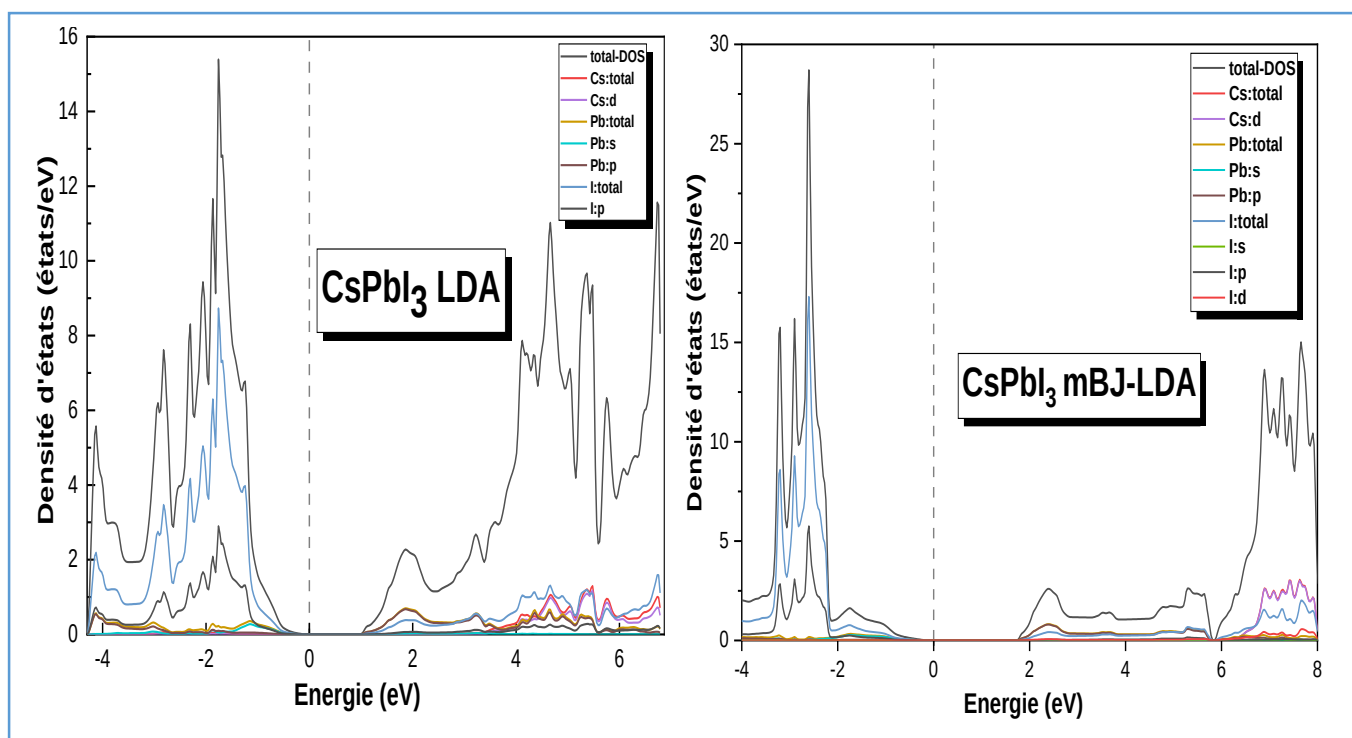


Figure III.5 : La densité d'états électroniques du CsPbI_3 dans la structure pérovskite cubique en utilisant LDA, mBJ-LDA.

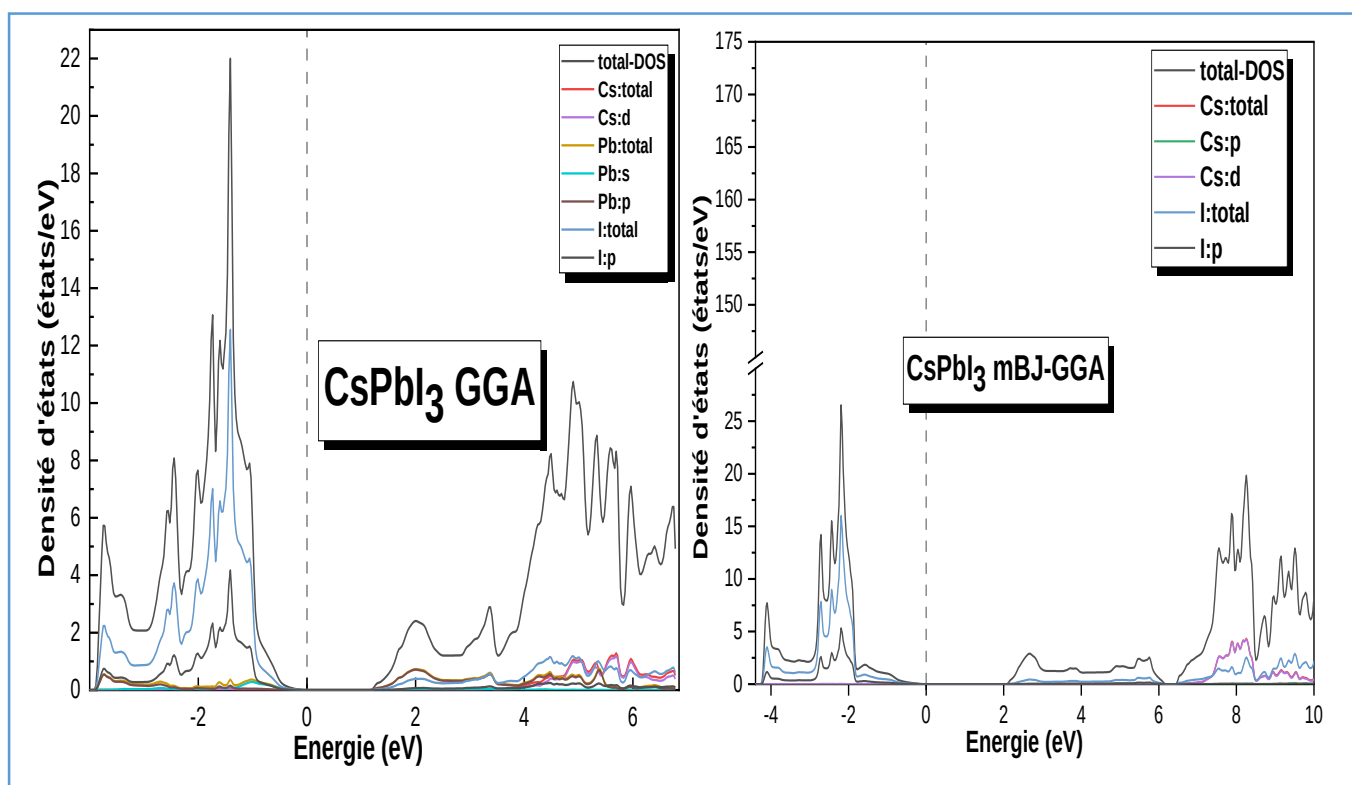


Figure III.6 : La densité d'états électroniques du CsPbI_3 dans la structure pérovskite cubique en utilisant GGA, mBJ-GGA.

Les **Figures III (5.6)** représente la densité d'états totaux et partiels du CsPbI_3 calculée par les approximations GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA dans la structure pérovskite cubique

A partir de la Figure :

- ✓ La première région est située entre -4.327 eV et 0 eV. Dans cette région remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (I)
- ✓ La deuxième région est située entre 1.209 eV et 6.781 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale **d** de (Cs) et la deuxième est de l'orbitale **p** de (Pb).

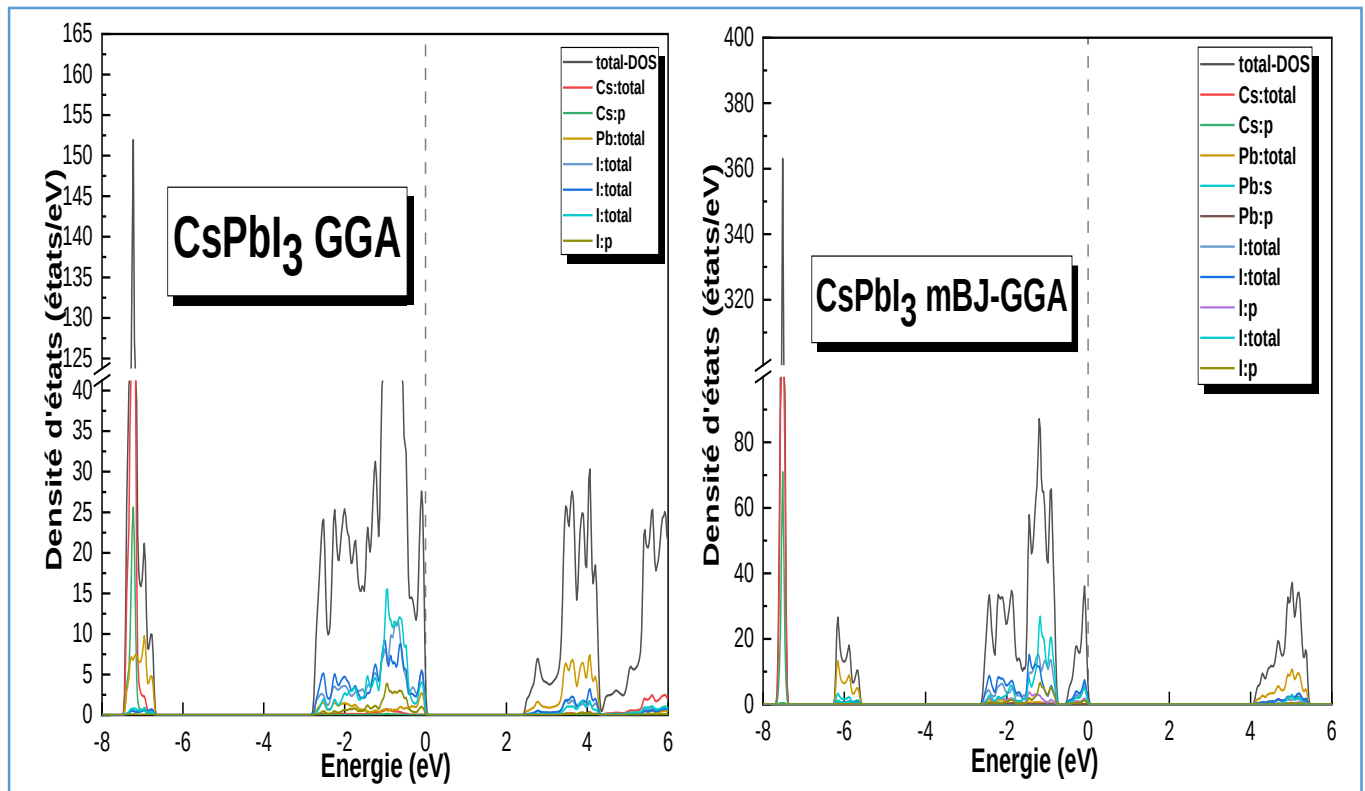


Figure III.7 : La densité d'états électroniques de CsPbI_3 dans la structure pérovskite orthorhombique en utilisant GGA, mBJ-GGA.

La **Figure III.7** représente la densité d'états totaux et partiels du CsPbI_3 calculée par les approximations GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA dans la structure pérovskite orthorhombique :

À partir de l'approximation mBJ-GGA :

- La première région est située entre -7.68 eV et -7.35 eV. Dans cette région la contribution faible de l'orbitale **p** de (Cs).
- La deuxième région est située entre -6.26 eV et -5.55 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** de (Pb).

- La troisième région est située entre -2.67 eV et 0 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (I).
- la quatrième région est située entre 4.04 eV et 5.49 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale **p** de (Pb) et la deuxième est de l'orbitale **p** de (I).

À partir de l'approximation GGA :

La première région est située entre -7.49 eV et -6.26 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale **p** de (Cs) et la deuxième est de l'orbitale **s** de (Pb).

- La deuxième région est située entre -2.84 eV et 0 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (I).
- La troisième région est située entre 2.4 eV et 6.78 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (Pb) et la deuxième est de l'orbitale **p** de (I).

À partir des **Figures III (5.6.7)** Les résultats obtenus par la densité d'états confirment les résultats obtenus par la structure de bandes pour le composé CsPbI₃.

III.6. Les propriétés optiques du composé CsPbI₃ :

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière. Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [5].

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

$$\epsilon^{XX}(\omega) = \epsilon^{YY}(\omega) = \epsilon^{ZZ}(\omega) = \epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.5})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Toutes les propriétés optiques sont calculées en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA dans structure pérovskite cubique et structure pérovskite orthorhombique pour des énergies de photons allant jusqu'à 40 eV pour le composé CsPbI₃.

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

La symétrie orthorhombique donne naissance à trois composantes x , y et z ; et cubique à une composante x .

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

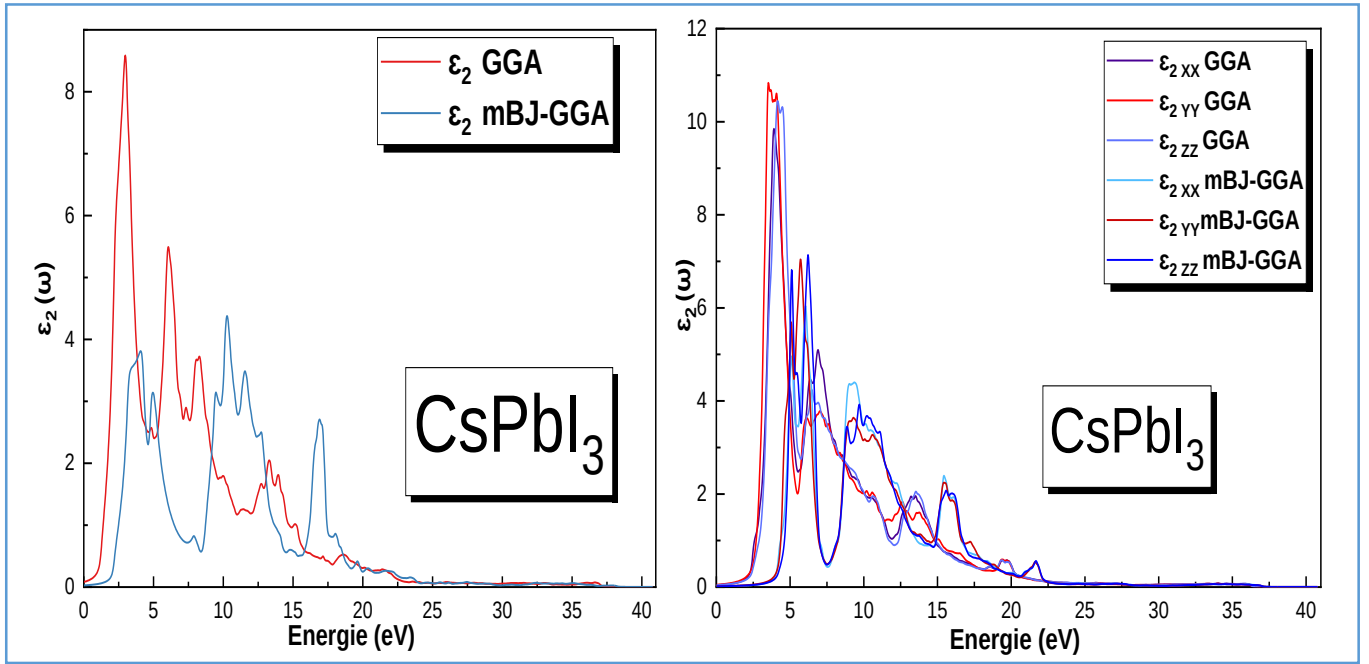


Figure III.8 : La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commencent à environ 0.85 eV, 1.97 eV pour la structure cubique (C- CsPbI_3) avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement et 2.40 eV et 3.98 eV pour la structure orthorhombique (O- CsPbI_3) avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Les valeurs des points critiques correspondent alors à la transition ($R \rightarrow R$) pour la structure cubique (C- CsPbI_3) et $Y-\Gamma \rightarrow U$ pour la structure orthorhombique (O- CsPbI_3). D'après la **Figure III.8** : Le maximum de l'absorption pour les parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ du composé CsPbI_3 dans la phase orthorhombique selon l'axe y est située à 3.52 eV pour GGA, et selon l'axe z est à 6.21 pour, mBJ-GGA. Par contre, on trouve que $\varepsilon_2(\omega)$ de la phase cubique du CsPbI_3 le pic principal est situé à 2.97 eV pour GGA, et à environ 10.27 eV pour, mBJ-GGA.

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

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig, présentée dans la **Figure III.9**. Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculés et résumés dans le **Tableau III.4**. Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics) :

L'analyse de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ de l'ensemble des pérovskites cubiques montre que le pic principal d'amplitude de 9.46 est localisé à environ 2.08 eV pour GGA et d'amplitude de 5.54 localisé à environ 2.97 eV pour mBJ-GGA dans la région visible.

Concernant la structure orthorhombique, nous avons révélé deux pics pour GGA se trouve localisé à environ 3.17 eV et 6.10 eV et deux autres pics consécutifs pour mBJ-GGA se trouve localisé à environ 4.93 eV et 8.58 eV dans la région ultraviolet proche et lointain.

À partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\varepsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.

La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies 8.39 eV, 11.74 eV pour la structure cubique (C-CsPbI₃) avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement et 4.25 eV et 6.16 eV selon l'axe y pour la structure orthorhombique (O-CsPbI₃) avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro aux énergies 17.29 eV, 19.90 eV pour la structure cubique (C-CsPbI₃) avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement et 20.31 eV et 22.10 eV selon l'axe y pour la structure orthorhombique (O-CsPbI₃) avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement. Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour l'approximation GGA avec les deux structures.

De plus, la structure cubique présente un constant diélectrique statique supérieur à celle de la structure orthorhombique. Penn a expliqué cet effet par l'équation suivante

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2, \text{ où } E_g \text{ et } \omega_p \text{ sont respectivement la bande interdite énergétique et la}$$

fréquence du plasma, la bande interdite de la structure orthorhombique est supérieure à celle de la structure cubique. Cela signifie qu'un petit écart énergétique E_g donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$ et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La

grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme à électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux transitions entre bandes d'électrons de liaison

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchiée après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la **Figure III.10** où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent les pics de la bande interdite d'énergie. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont légèrement anisotropes.

Composé	Structure	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		
			GGA	mBJ-GGA		GGA	mBJ-GGA
CsPbI ₃	Cubique	ε_{1XX}	6.64	3.84	n_{XX}	2.57	1.96
	orthorhombique	ε_{1XX}	5.30	3.37	n_{XX}	2.30	1.83
		ε_{1YY}	5.72	3.52	n_{YY}	2.39	1.87
		ε_{1ZZ}	5.36	3.44	n_{ZZ}	2.31	1.85

Tableau III.5. Les valeurs $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ des pérovskites orthorhombiques et cubiques de CsPbI₃, obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

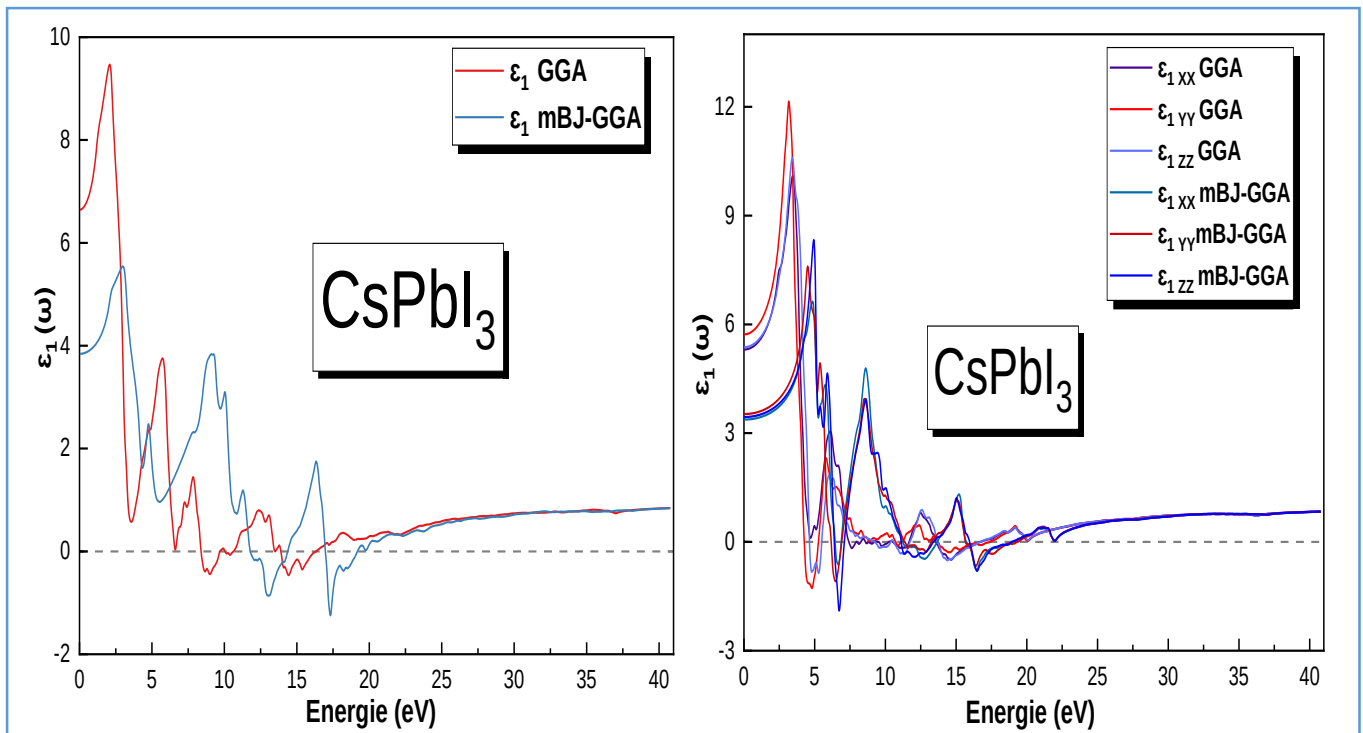


Figure III.9 : La partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

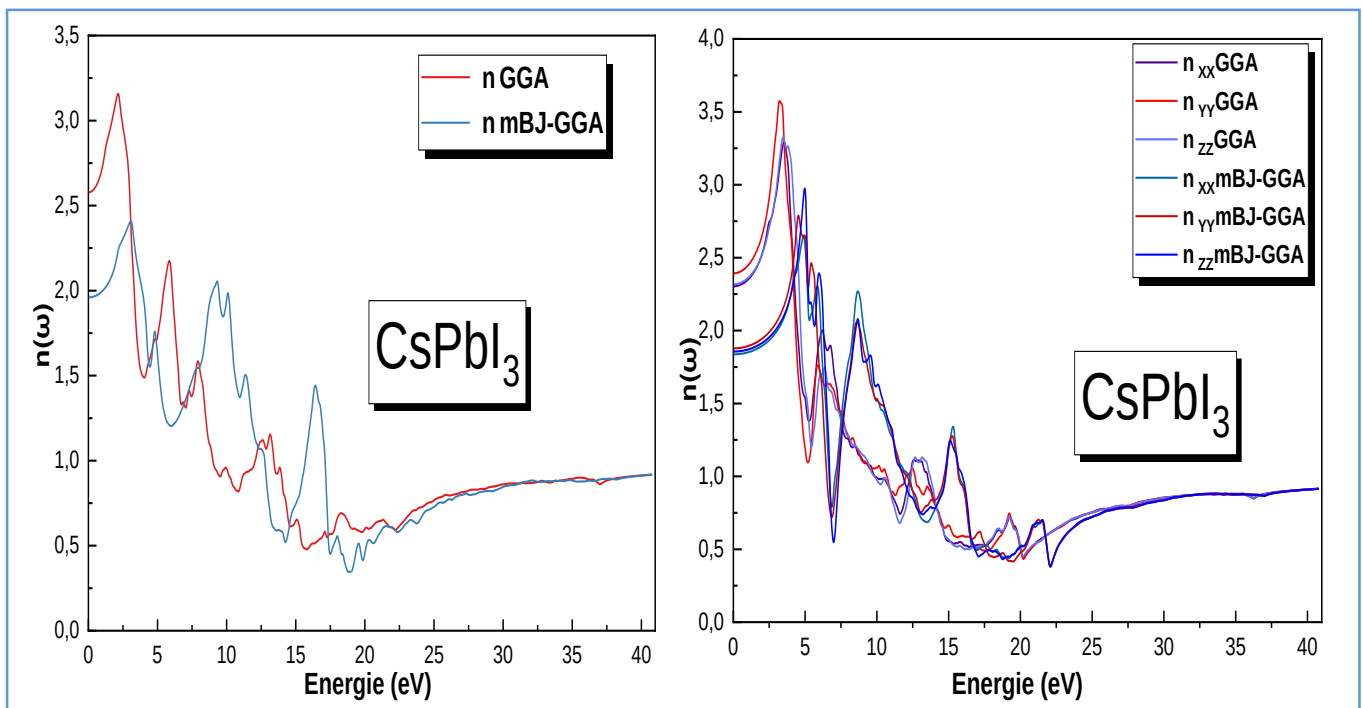


Figure III.10 : L'indice de réfraction des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

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

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la **Figure III.11**. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 3.08 eV et 17.21 eV pour la structure cubique selon l'axe x avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, et aux énergies 4.63 eV et 6.43 eV pour la structure orthorhombique selon l'axe z avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

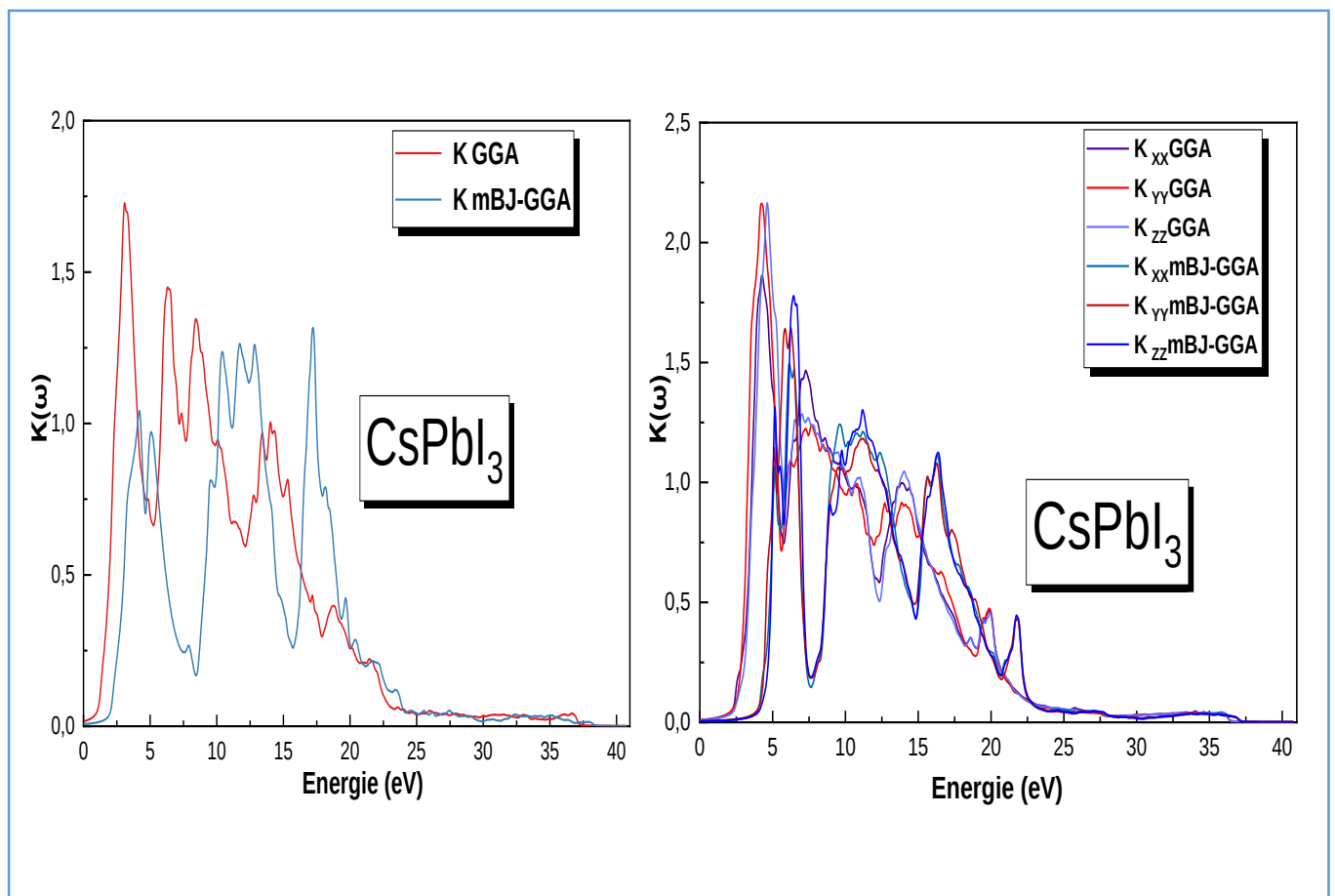


Figure III.11 : Le coefficient d'extinction des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

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

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchi à l'interface du solide. La **Figure III.12** représente le spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour des pérovskites orthorhombique et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

La réflectivité maximale de CsPbI_3 dans la phase orthorhombique exhibe à 4.63 eV pour GGA, et à 6.78 eV selon l'axe z pour, mBJ-GGA. Par contre, on trouve que $R(\omega)$ de la phase cubique du CsPbI_3 exhibent une structures unique et dominante située à 3.03 eV avec GGA, et à environ 17.40 eV avec mBJ-GGA. Les valeurs de réflectivité optique $R(0)$ sont calculées et données dans le **Tableau III.5**.

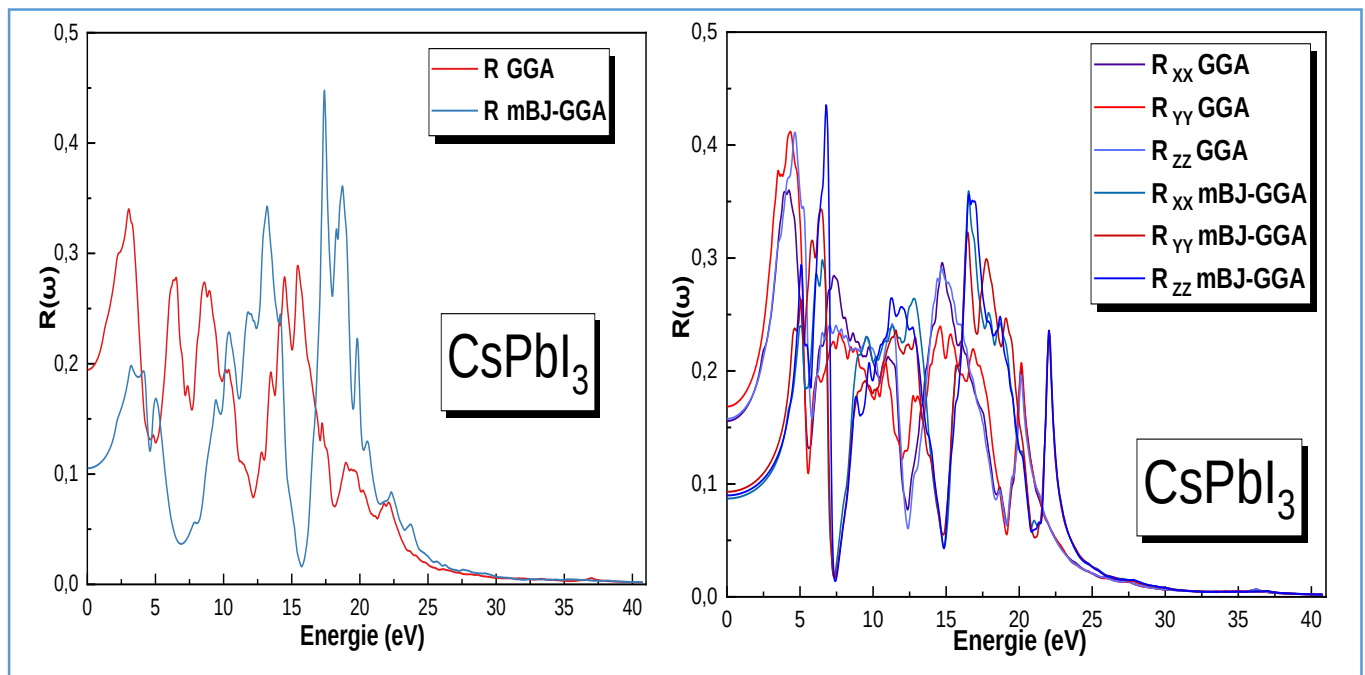


Figure III.12 : La réflectivité optique des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

Composé	structure	R (0)		
			GGA	mBJ-GGA
CsPbI_3	cubique	R_{xx}	19.44%	10.52%
		R_{yy}	16.84%	9.30%
	orthorhombique	R_{xx}	15.56%	8.70%
		R_{zz}	15.76%	8.98%

Tableau III.6. Les valeurs $R(0)$ des pérovskites orthorhombiques et cubiques de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

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

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

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III.13})$$

Cela peut aussi être écrit comme sui

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III.14})$$

- Comme le montre la figure (III.8.g), le spectre de perte d'énergie du composé CsPbI_3 dans la structure cubique montre des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 15.74 eV et 20.53 eV avec la GGA et 18.81 eV et 20.85 eV avec mBJ-GGA et pour la structure orthorhombique 16.39 eV et 21.15 eV pour GGA et 18.97 et 22.38 eV avec mBJ-GGA.
- Le pic intense dans la structure orthorhombique est observé selon l'axe y a une énergie de 20.31 eV avec la GGA et 22.10 eV avec mBJ-GGA et dans la structure cubique est observé à une énergie de 17.29 eV avec la GGA et 19.90 eV avec mBJ-GGA.

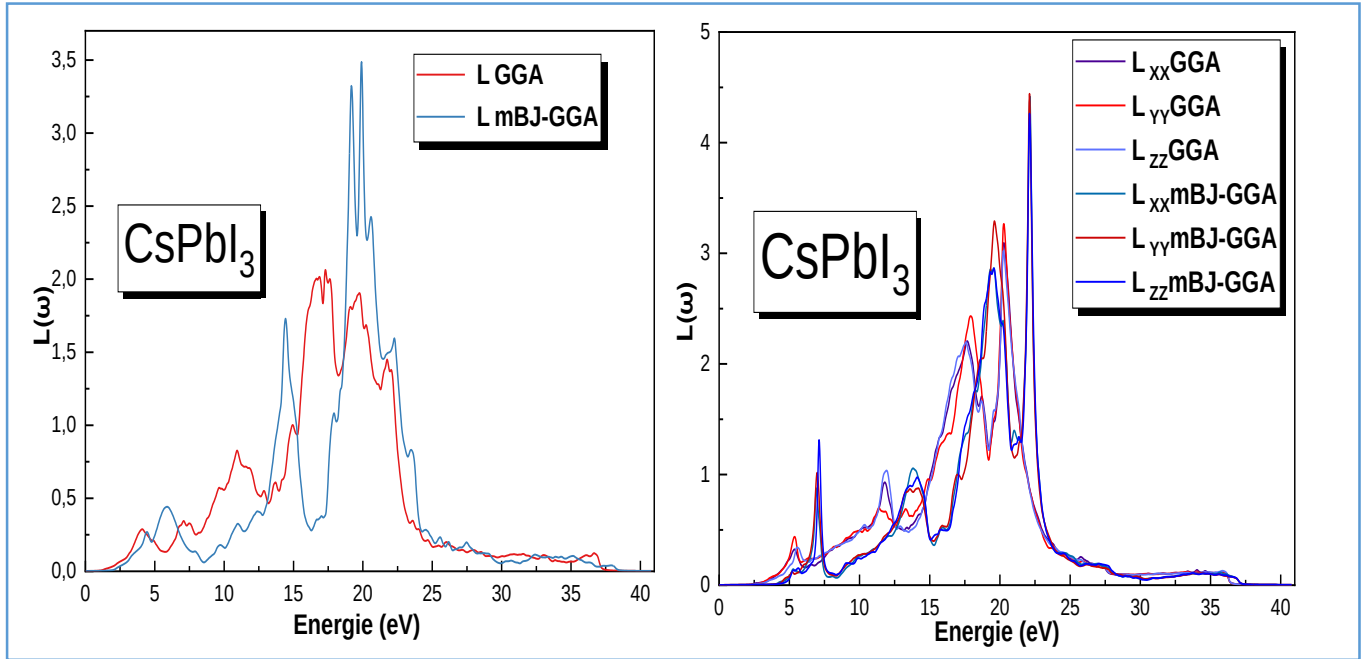


Figure III.13 : La fonction de perte d'énergie des pérovskites orthorhombiques et cubique du CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

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

L'évolution des coefficients d'absorption, obtenus par mBJ-GGA et GGA dans la gamme d'énergie 0 à 40 eV sont reportés sur figure 6 pour CsPbI_3 dans la structure orthorhombique et cubique.

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour la structure orthorhombique le pic fort est observé le long de l'axe z à 4.50 eV (GGA) et 6.24 eV (mBJ-GGA) et dans la structure cubique le pic fort est observé à 14.08 eV (GGA) le long de l'axe x et 17.26 eV (mBJ-GGA).

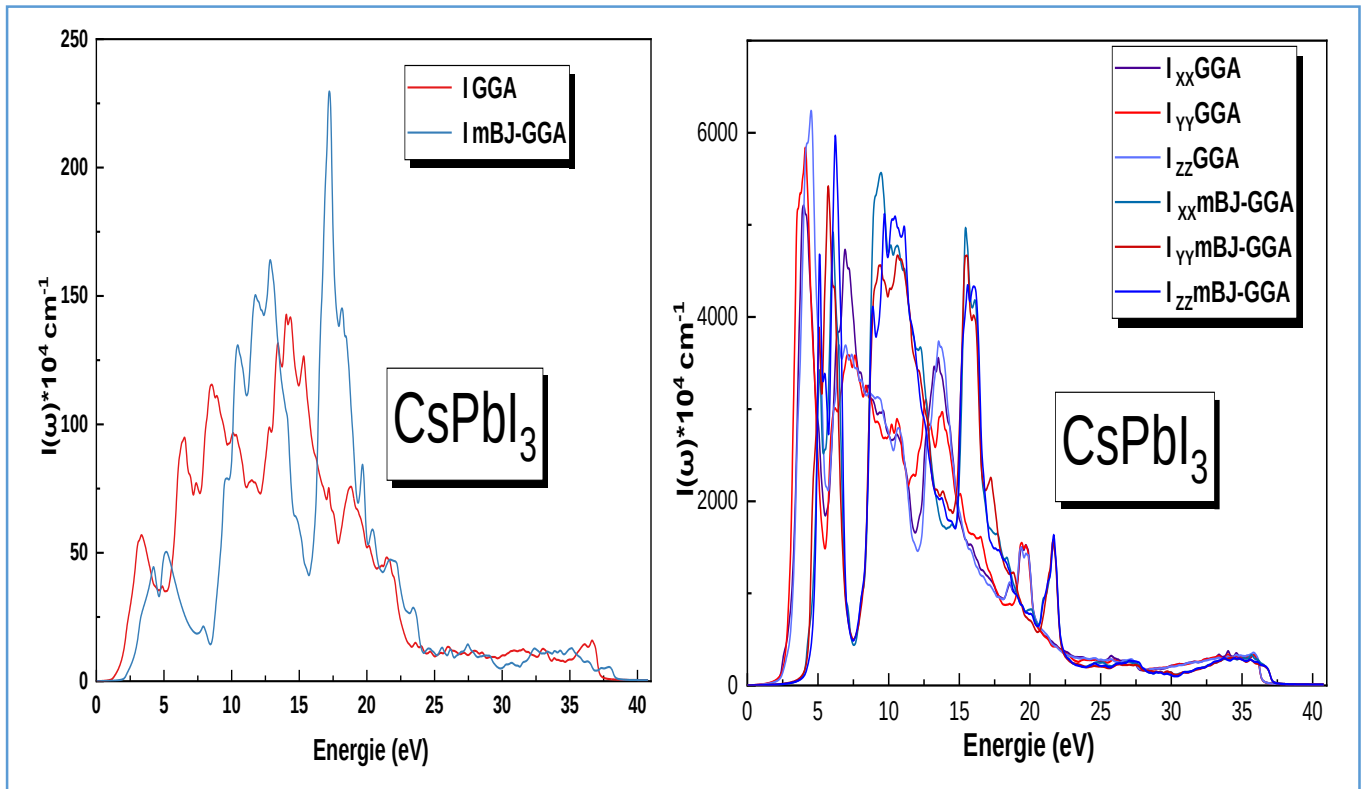


Figure III.14 : Le coefficient d'absorption des pérovskites orthorhombiques et cubique de CsPbI_3 , obtenues en utilisant GGA, mBJ-GGA.

Références :

- [1] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29, 165, 2004.
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244, 1944.
- [3] S. Idrissi ^a, H. Labrim ^b, L. Bahmad ^a, Thèse de Master, A. Benyoussef ^c, ^a-Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi), Mohammed V University of Rabat, Faculty of Sciences, B.P. 1014 Rabat, Morocco, ^b-USM/DERS/Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat, Morocco. ^c-Hassan II Academy of Science and Technology, Av. Mohammed VI, Rabat, Morocco
- [4] <https://materialsproject.org/materials/mp-540839/>
- [5] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555, 1928.
- [6] M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. Auluck, Phys. Rev. B 23, 16974 1993.



Conclusion générale



Notre travail a porté sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé CsPbI₃.

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

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

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que Les paramètres de maille (a,b,c) sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- Nous avons constaté que composé CsPbI₃ est plus stable dans le Structure orthorhombique
- La structure de bande calculée pour le composé CsPbI₃ indique la présence d'un gap direct (R-R).
 - ✓ Pour le structure pérovskite cubique la valeur obtenue dans l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations, le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g = 1.768$ eV.
 - ✓ Pour le structure pérovskite orthorhombique la valeur obtenue dans l'approximation GGA est mieux que les autres approximations, le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g = 2.485$ eV.
 - ✓ L'approximation mBJ apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA.
- Pour les densités d'états totales et partielles (DOS) de composé CsPbI₃, nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque structure.
- les propriétés optiques :
 - ✓ Le maximum de l'absorption pour les parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ du composé CsPbI₃ dans la phase orthorhombique selon l'axe y est située à 3.52 eV pour

GGA, et selon l'axe z est à 6.21 pour, mBJ-GGA. Par contre, on trouve que $\varepsilon_2(\omega)$ de la phase cubique du CsPbI_3 le pic principal est situé à 2.97 eV pour GGA, et à environ 10.27 eV pour, mBJ-GGA.

- ✓ La structure cubique présente un constant diélectrique statique supérieur à celle de la structure orthorhombique
 - ✓ La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 3.08 eV et 17.21 eV pour la structure cubique selon l'axe x avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, et aux énergies 4.63 eV et 6.43 eV pour la structure orthorhombique selon l'axe z avec les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement, ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique.
 - ✓ La réflectivité maximale de CsPbI_3 apparaît dans la phase orthorhombique à 4.63 eV pour GGA, et à 6.78 eV selon l'axe z pour, mBJ-GGA. Par contre, on trouve que $R(\omega)$ de la phase cubique du CsPbI_3 montre une structures unique et dominante située à 3.03 eV avec GGA, et à environ 17.40 eV avec mBJ-GGA
 - ✓ Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour la structure orthorhombique le pic fort est observé le long de l'axe z à 4.50 eV (GGA) et 6.24 eV (mBJ-GGA) et dans la structure cubique le pic fort est observé à 14.08 eV (GGA) le long de l'axe x et 17.26 eV (mBJ-GGA).
- À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés semi-conducteurs ternaires de types pérovskite étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les caractéristiques physiques (structurelles, électroniques et optiques) du nouveau composé inorganique de perovskite semi-conducteur CsPbI_3 . La méthode des ondes planes linéaires augmentée (FP-LAW) a été utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K en utilisant environ plusieurs méthodes, y compris l'approximation de densité locale (LDA), l'approximation GGA et l'approximation Tran-Blaha (TB-mBJ). Les résultats obtenus pour CsPbI_3 pour les propriétés étudiées dans les deux phases cubique et en orthorhombique correspondent aux valeurs de référence. Nous avons constaté que ce composé est plus stable dans la structure orthorhombique que dans la structure cubique.

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

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

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

Abstract

The aim of this work is to study the theory of the physical characteristics (structural, electronic and optical) of the new inorganic perovskite semi-conductor CPbI_3 . the linearized augmented plane wave method (FP-LAW) was used as part of the functional density theory (DFT) implemented in Wien2K code using several methods, including local density approximation (LDA), GGA approximation, and Tran-Blaha approximation (TB-mBJ). The results obtained for CsPbI_3 for the properties studied in both cubic and orthorhombic phases correspond to the values in the references. We found that this compound is more stable in the orthorhombic structure than in the cubic structure.

Regarding the electronic properties, the results showed that the compound studied had a direct energetic impediment, and we also studied the photovoltaic properties represented by reflection factors, absorption factors as well as the presumption of refraction.

With the results of electronic and photovoltaic properties, this perovskite compound is a future candidate as the best material in photovoltaic and optoelectronic cell applications.

Keywords: perovskite, DFT, photovoltaic cell, optoelectronic cell.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الفيزيائية (البنوية، الالكترونية والضوئية) للمركب البيروفسكايت غير العضوي الجديد النصف ناقل CsPbI_3 . وقد استخدمت طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAW) في إطار نظرية كثافة الدالة (DFT). التي تم برمجتها في برنامج (Wien2K) وذلك باستعمال عدة تقريبات من بينها تقريب الكثافة المحلية (LDA)، تقريب التدرج المعم (GGA) وتقريب Tran-Blaha (TB-mBJ). النتائج المتحصل عليها للمركب CsPbI_3 بخصوص الخصائص المدروسة في كلا الطورين المكعب والنظام المعيني القائم تتوافق مع القيم الموجودة في المراجع. حيث وجدنا أن هذا المركب أكثر استقرارا في النظام المعيني القائم مما هو عليه في الهيكل المكعب. وبالنسبة للخصائص الالكترونية فأظهرت النتائج أن المركب المدروس ذو مانع طاقي مباشر، وأيضا درسنا الخصائص الضوئية المتمثلة في معامل الانعكاسية ومعامل الامتصاص وكذا قرينة الانكسار. من خلال النتائج المتحصل عليها من الخصائص الالكترونية والضوئية فإن هذا المركب البيروفسكايت مرشح في المستقبل كأفضل مادة في تطبيقات الخلايا كهروضوئية والالكتروضوئية.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، DFT، خلايا كهروضوئية، خلايا الكتروضوئية.