

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT : Sciences de la matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique appliquée

Présenté Par : Kaabouche Mebarka

Thème

**Etude ab-initio des propriétés optique et électroniques de
quelques chalcogénures pérovskites pour la conversion de
l'énergie solaire**

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. Gueddouh Ahmed

Président

Mr. Lokbaichi Ahmed

Examinateur

Mr. Benghia Ali

Examinateur

Mr. DAHAME Tahar

Encadreur

Mr. Mohamed Abdelilah Fadla

Co Encadreur

Année universitaire 2019/2020

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

Pour qui m'a soutenue durant toutes les années des études, et qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère et mon père.

A mes frères et mes sœurs, A toute ma famille,

A Sihem et Amani et tous mes amis.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études, à tous mes collègues d'étude.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à rendre ce projet possible, je vous remercie

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Remerciements

Nous remercions ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail.

Je tiens tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur Mr. Tahar Dahame et au superviseur adjoint, Mr. Mohamed Abdel-Elah Fadla. J'exprime ma gratitude pour leur patience, leurs encouragements, leur aide, leur dévouement et leur disponibilité lors de la préparation de ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur Ahmed Gueddouh, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence Messieurs Ahmed Lokbaichi et Ali Benghia pour accepter d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

À tous les professeurs du Département des sciences des matériaux, en particulier les professeurs de physique.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé et soutenu dans mon travail.

Table des matières

Liste des abréviations	5
Liste des figures	6
Introduction générale.....	9
I.1. Introduction:	12
I .2. Cellule photovoltaïque :	12
I .2.1. Historique.....	12
I.3. Les différentes générations des photovoltaïques :.....	12
I.3.1. La première génération : silicium cristallin	12
I.3.2. La deuxième génération : cellules organiques.....	13
I.3.3. La Troisième génération : cellule photovoltaïque hybride organique- inorganique	14
I .4. Principe de fonctionnement.....	14
I.5. L'interaction rayonnement /semi-conducteur.....	15
I .6. Les différents paramètres de cellule photovoltaïque :.....	17
I .6.1. Courant de court-circuit (I_{cc}) :.....	18
I .6.2. Tension de circuit ouvert (V_{co}) :.....	18
I .6.3. Facteur de forme FF.....	18
I.6.4. Le rendement η :.....	19
I .7. Pérovskite :	19
I .7.1. La structure de pérovskite.....	19
I .7.2. Les conditions de stabilité :.....	20
I .7.3. Pérovskite organométallique.....	20
I .7.4. Pérovskite inorganique.....	20
I.8. Conclusion.....	23
II.1. Introduction :	25
II.2. Equation de Schrödinger :	25

II.3.	Approximation de Born-Oppenheimer :	26
II.4.	L'approximation de Hartree :	26
II.5.	L'approximation de Hartree -Fock :	27
II.6.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	27
II.6.1.	La densité électronique :	27
II.6.2.	Théorèmes de Hohenberg-Kohn :	28
II.6.3.	L'approche de Kohn-Sham :	29
II.6.4.	Approximations d'échange-corrélation.....	30
II.6.5.	Approximation du pseudopotentiel.....	31
II.6.6.	Base des ondes planes :	32
II.6.7.	Champ auto-cohérent (SCF) :	32
II.7.	Code de calcul : CASTEP	34
III.1.	Introduction :	37
III.2.	Détails de calcul :	37
III.3.	L'étude de la convergence :	37
III.4.	Propriétés structurelles :	40
III.5.	Propriétés électroniques :	40
III.5.1.	La structure de la bande :	40
III.5.2.	Densité de l'état :	42
III.5.3.	La masse effective :	43
III.6.	Propriétés optiques :	45
III.6.1.	Fonction diélectrique :	45
III.6.2.	Coefficient d'absorption :	47
III.7.	Conclusion :	48
	Conclusion générale :	50
	Reference.....	51

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

DOS : Densité d'états (Density of states)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

PDOS : Densité d'états partielle (Partial density of states)

PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

SCF : Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field)

TDOS : Densité d'états totale (Total density of states).

Liste des figures

Figure1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à pérovskites	16
Figure 2: Transitions interbandes d'électrons dans un semi-conducteur : (a) un semi-conducteur à gap direct, (b) à gap indirect.....	16
Figure 3 : Courbe caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.....	17
Figure 4 :Présentation de la structure de la pérovskite de formule générale ABX_3	20
Figure 5 : Représentation schématique du potentiel tous électrons et pseudo- potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	31
Figure 6 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	34
Figure 7 : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	38
Figure 8 :Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	39
Figure 9 :Présentation de la structure de pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	40
Figure 10 :Structure des bandes d'énergie pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	41
Figure 11 :La densité d'états électroniques totale et partielle en fonction de l'énergie pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	44
Figure 12 :la structure de bande calculée in G dans les directions Z et T	45
Figure 13 : le calcul des masses effectives de trous et d'électrons en utilisant l'approximation parabolique.	46
Figure 14: fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	48
Figure 15 :Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$	49

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les avantages et les inconvénients de chaque génération.....	14
Tableau 2: Les éléments chimique dans les pérovskites	22
Tableau 3Propriétés des pérovskites organométalliques et inorganiques.	23
Tableau 4: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$ avec la variation relative de l'énergie.	37
Tableau 5: Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$ avec la variation relative de l'énergie.	39
Tableau 6: Comparaison des paramètres de réseau (a, b, c) de la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$ avec les paramètres structuraux expérimentaux	41
Tableau 7: Comparaison de énergie de gap de la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$ avec les expérimentaux et autre calcul.....	42

Introduction générale

Introduction générale :

Ces dernières années, la recherche dans le domaine du photovoltaïque s'est concentrée sur la fabrication de matériaux de haute performance à faible coût, parmi lesquels pérovskites chalcogénures de structure ABX_3 ($X = S, Se$), qui sont proposées dernièrement comme matériau potentiel pour les cellules photovoltaïques ¹. La grande stabilité thermique et aqueuse ainsi que la composition élémentaire non toxique en comparaison avec les pérovskites halogène en plus de leurs propriétés électroniques et optiques supérieures, ce qui suggère que leur potentiel est idéal pour l'application de cellules solaires. À ce jour, un nombre raisonnable de travaux théorique et expérimentaux ont été réalisés sur la synthèse et l'étude des propriétés électroniques et optiques, Néanmoins, la recherche est toujours en cours et active dans ces matériaux.

En physique des solides, la théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la théorie la plus utilisée. Elle permet d'obtenir une large gamme d'informations sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. La modélisation permet de prédire des propriétés de plus en plus complexes et de proposer a priori de nouveaux matériaux. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques adoptées.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner les propriétés structurales, électroniques, optiques et transport de pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$ par la méthode des pseudo-potentiels (PP) et des ondes planes (PW) implémentées dans le code CASTEP².

Ce manuscrit contient une introduction générale et une conclusion, en plus d'être inclus dans trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu des cellules solaires de pérovskite. Il s'agit notamment de mettre en évidence l'histoire des cellules photovoltaïques, leurs différentes générations, les principes de leur fonctionnement, ainsi que les paramètres qui caractérisent ces cellules. Nous allons explorer la nouvelle génération de cellules photovoltaïques et parler Sur la structure des pérovskites et leurs conditions de stabilité, nous discuterons également de deux types de pérovskites, et à la fin nous parlerons des matériaux utilisés dans notre étude ($BaZrS_3$).

Le deuxième chapitre est présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les approximations employées pour résoudre les équations de Kohn-Sham ainsi que le code de calcul CASTEP utilisé dans cette étude.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques (La structure de la bande, Densité des états et La masse effective), ainsi que les propriétés optiques (Fonction diélectrique, Coefficient d'absorption). Nous comparons les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le deuxième chapitre.

Enfin, nous présentons un résumé des principaux résultats obtenus à partir de ces travaux.

CHAPITRE 1

Généralités sur les cellules photovoltaïques à pérovskite

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons l'histoire des cellules photovoltaïques, leurs différentes générations et leurs principes de fonctionnement et ainsi que les paramètres caractérisant ces cellules. Nous exposerons la nouvelle génération de cellules photovoltaïques (cellules de pérovskite) où nous parlerons de la structure des pérovskites, les conditions de leur stabilité (le facteur de tolérance t et le facteur d'octaèdre μ), Nous discuterons également les deux types de pérovskite, à savoir, les organométalliques, inorganiques (halogénures, chalcogénures) et en fin une description concernant les matériaux utilisés dans notre étude (BaZrS_3).

I.2. Cellule photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque est l'unité de base qui permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.

I.2.1. Historique

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par le Français Edmond de Becquerel en 1839³. En 1954, les chercheurs de Bell Laboratoire ont développé pour la première fois une cellule solaire inorganique avec une efficacité de 4.5%(6%). En 1958, une cellule avec un rendement de 9% est mise au point au même moment les premiers satellites avec panneaux solaires sont envoyés dans l'espace. En 1973, l'Université de Delaware installe la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques. En 1983, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001, Ces dernières années, la recherche se concentre sur la production de cellules solaires plus efficaces et moins chères.

I.3. Les différentes générations des photovoltaïques :

I.3.1. La première génération : silicium cristallin

Les cellules à base de silicium représentent plus de 95% de la production mondiale de cellules photovoltaïques. Le silicium cristallin possède un gap indirect de 1,11 eV, ce qui lui permet d'absorber une partie importante du rayonnement solaire.

Afin de permettre la réalisation d'une jonction p-n, le silicium dopé n et p est obtenu en substituant respectivement des atomes de phosphore et de bore à certains atomes de silicium. Il existe différents types de cellules silicium.

Cellules au silicium monocristallin :

La filière du silicium monocristallin qui regroupe les cellules est produite à partir de Silicium tiré puis découpé en plaquette circulaire.

Cellules au silicium poly-cristallin :

Les cellules sont réalisées à partir des déchets de l'industrie électronique sous forme de lingots carres refroidis, axialement découpés en plaquettes minces et débarrassés de leurs défauts recombinant par diffusion de phosphore au d'aluminium.

Cellules amorphes en couche mince:

Le silicium est déposé en couche mince sur une plaque de verre ou un autre support souple. L'organisation irrégulière de ses atomes lui confère en partie une mauvaise semi-conduction. Les cellules amorphes sont utilisées partout où une solution économique est recherchée ou lorsque très peu d'électricité est nécessaire, par exemple pour l'alimentation des montres, des calculatrices, ou des luminaires de secours. Elles se caractérisent par un fort coefficient d'absorption, ce qui autorise de très faibles épaisseurs, de l'ordre du micron. Par contre son rendement de conversion est faible (de 7 à 10 %) et les cellules ont tendance à se dégrader plus rapidement sous la lumière.

I.3.2. La deuxième génération : cellules organiques.

La deuxième génération, inclut les cellules photovoltaïques organiques, elles sont constituées d'un seul matériau organique positionné entre deux électrodes. Les semi-conducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au silicium du fait d'un cout de production plus faible. Les techniques de production employées pour les molécules organique présentent une mise en œuvre moins chère que celles de silicium cristallin. La combinaison des propriétés des polymères qui ont un faible cout par rapport au silicium et les techniques de procédés bas, ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires. Il existe différents types de ce genre de cellules :

I.3.3. La Troisième génération : cellule photovoltaïque hybride organique-inorganique

Depuis les années 1990, une nouvelle approche a été développée : mixer les propriétés des matériaux organiques et inorganiques dans des cellules solaires dites hybrides. Parmi ces cellules hybrides, il existe les cellules à colorant, les cellules solaires organiques et les cellules pérovskites. Elles présentent toutes l'avantage de pouvoir être développées par des procédés en solution et d'être déposées sur des substrats souples.

Dans le tableau 1, on représente les avantages et les inconvénients de chaque génération des cellules photovoltaïques.

Tableau 1 : Les avantages et les inconvénients de chaque génération

	1 ^{er} génération	2 ^{eme} génération	3 ^{eme} génération
Avantages	Très bon rendement Stable et non toxique	Moins coûteuses que la première génération Moins polluantes à la fabrication Fonctionnent avec un éclairage faible	Moins coûteuses Facilité de fabrication Plus flexible
Inconvénients	Coût de fabrication élevé	Instabilité à long terme Faible rendement	Toxique Instable

I.4. Principe de fonctionnement

Le principe des cellules photovoltaïques est de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ces cellules, sont constituées de matériaux semi-conducteurs, qui peuvent libérer leurs électrons sous l'action de la lumière. Ainsi le photon d'énergie suffisante va créer un trou par arrachement d'un électron. Dans un cas habituel, l'électron va localiser un « trou » pour s'y replacer. Ce qui a pour effet de dissiper l'énergie créée. Dans notre cas, le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces

(comme dans une pile). La libération des électrons des matériaux constituant les cellules sous l'action des photons permet ainsi la production d'un courant électrique.

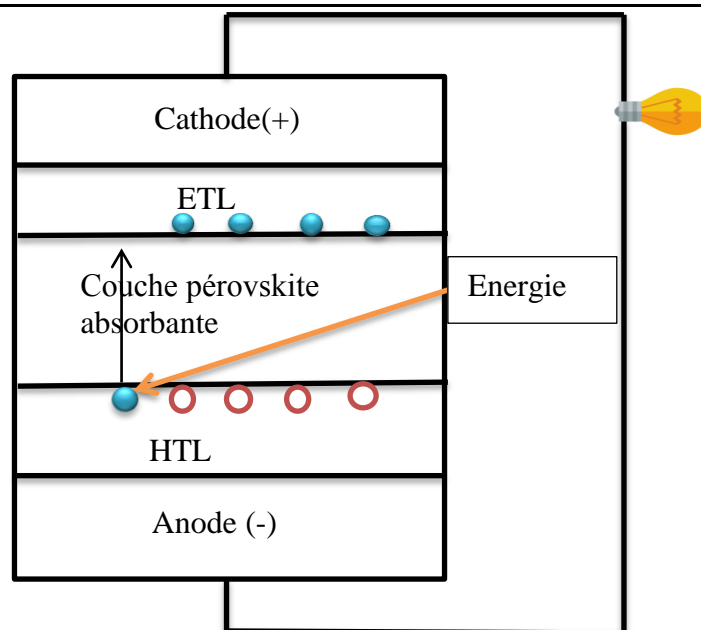


Figure 1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à pérovskites

I.5. L'interaction rayonnement /semi-conducteur :

L'écart énergétique entre les bandes de valence et les bandes de conduction, ou gap, représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. Les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions interbande s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives. Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le (GaAs), beaucoup utilisé en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (figure). Notons que la valeur du gap du silicium est de 1.12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du gap indirect vaut 3.4 eV (soit 365nm)⁴.

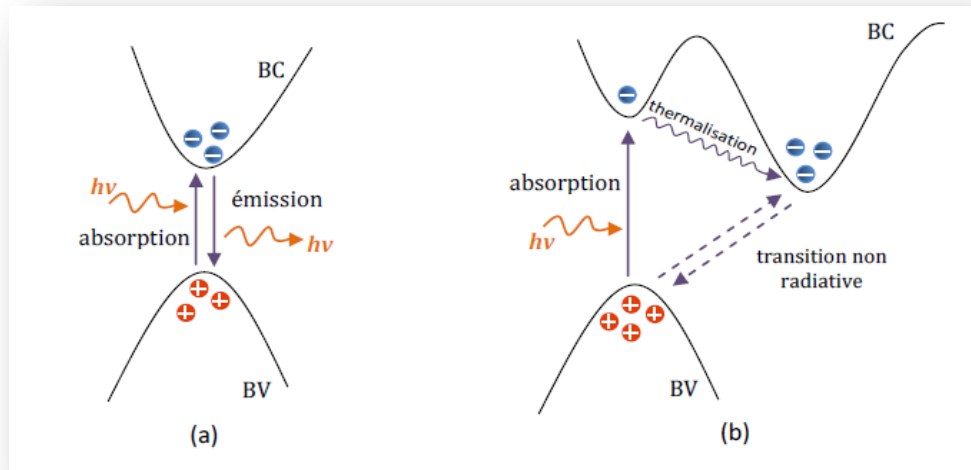


Figure 2: Transitions interbandes d'électrons dans un semi-conducteur :
(a) un semi-conducteur à gap direct, (b) à gap indirect.

I.6. Les différents paramètres de cellule photovoltaïque :

Une cellule solaire est caractérisée par un ensemble des paramètres appelés paramètres Photovoltaïques, on les obtient de la courbe ou fonction caractéristique $I(V)$.

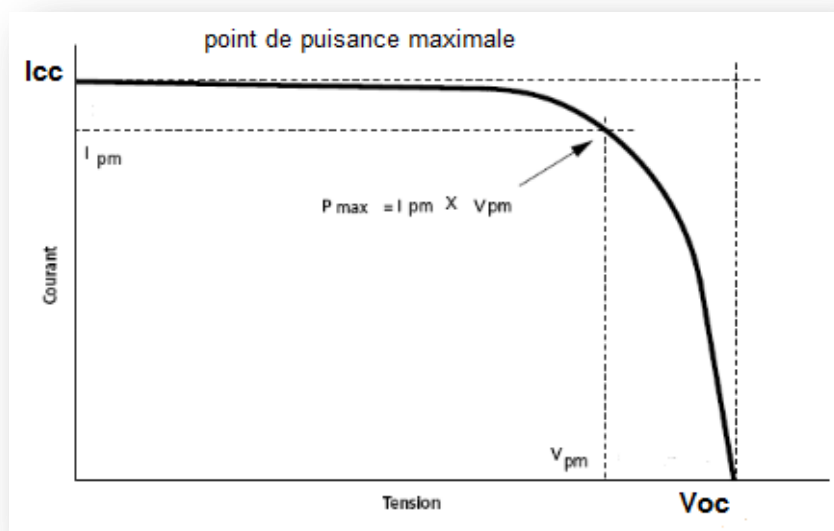


Figure 3 : Courbe caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

I.6.1. Courant de court-circuit (I_{cc}) :

On obtient ce courant quand le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Ce courant est en fonction de la température, la longueur d'onde du rayonnement, la surface active de la cellule et de la mobilité des porteurs. Ce courant est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue.

I.6.2. Tension de circuit ouvert (V_{co}) :

On obtient cette tension aux bornes de la cellule quand elle n'est pas connectée à une charge ou à une charge de résistance infinie. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire, des matériaux de la couche active et de la nature des électrodes qui représentent les contacts de la couche active. L'éclairement de la cellule est le plus important pour effectuer cette opération. Cette tension est définie par la relation suivante :

$$V_{co} = \alpha \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s}\right)$$

α : Le facteur d'idéalité de la jonction de la diode

I.6.3. Facteur de forme FF

C'est un paramètre important, son utilisation c'est à partir de la caractéristique I(V) pour qualifier la qualité d'une cellule ou d'un générateur photovoltaïque, il représente aussi le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule notée P_{max} et la puissance formée par le rectangle (I_{cc}), (V_{co}). Ce facteur croît avec la puissance exploitable. Des meilleures cellules font l'objet qui fait compromis la technologie pour atteindre le plus possible les caractéristiques idéales. Ce facteur est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{V_{pm}I_{pm}}{I_{cc}V_{co}}$$

P_{max} : La puissance maximale (W).

I_{pm} : Le courant à la puissance maximal de fonctionnement de la cellule photovoltaïque (A)

V_{pm} : La tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque (V)

I.6.4. Le rendement η :

Le rendement des cellules photovoltaïques désigne le rendement de conversion en puissance, on le considère comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_i .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{FFI_{cc}V_{co}}{\Phi.S}$$

P_i : La puissance d'éclairement reçue par unité de surface (W/m^2)

S : La surface de la cellule photovoltaïque (m^2)

Φ : Flux incident

Pour un bon rendement, on augmente le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. La seule connaissance de la valeur qui permet d'évaluer les Performances de la cellule est le rendement de conversion qui est un paramètre essentiel.

Afin de calculer les paramètres de la cellule solaire, il est nécessaire de connaître les propriétés du matériau dont est constituée cette cellule (structurelle, électronique (DOS, BS et masse effective), les propriétés optiques (fonction d'isolation et coefficient d'absorption).

I.7. Pérovskite :

I.7.1. La structure de pérovskite

La pérovskite est décrite pour la première fois en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav Rose⁵, qui l'a dédiée à Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856), homme d'État russe et minéralogiste, La pérovskite est une structure cristalline de formule chimique générale (ABX_3) au sens strict, un titanate de calcium de formule $CaTiO_3$, A et B sont des cations métalliques et X un anion, les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube (0.0.0), le plus petit cation B au centre du cube (1/2.1/2.1/2), et les anions X situés au centre de chaque face du cube (1/2.1/2.0) forment un octaèdre régulier possédant la structure pérovskite de groupe d'espace $Pm3m$.

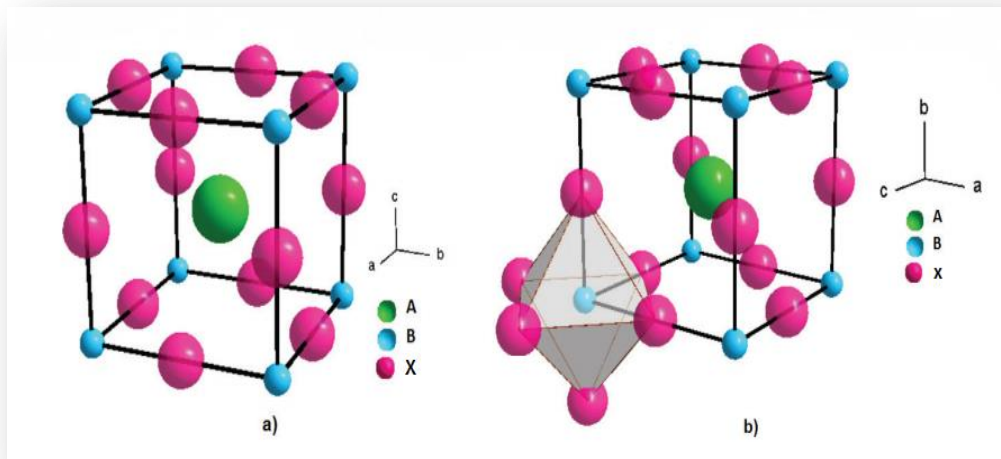


Figure 4 : Présentation de la structure de la pérovskite de formule générale ABX_3

I.7.2. Les conditions de stabilité :

I.7.2.1. Facteur de tolérance t :

La stabilité et la distorsion de la structure de la pérovskite peuvent être évaluées par le facteur de tolérance de Goldschmidt noté t et le facteur d'octaèdre noté μ . Le facteur de tolérance t est défini par le rapport des longueurs de liaisons (A-X) et (B-X). Dans un modèle de sphère idéale :

$$t = \frac{R_A + R_X}{R_B + \sqrt{2}R_X} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2}d_{B-X}}$$

Où, R_A , R_B et R_X représentent respectivement les rayons des ions A, B et X, d_{A-X} et

d_{B-X} sont les distances cation-anion.

I.7.2.2. Facteur d'octaèdre μ :

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

I.7.3. Pérovskite organométallique

Les pérovskites hybrides (organiques-inorganiques) de structure ABX_3 , en particulier $APbX_3$ où A = (MA ou FA) et (X = Cl, Br, I) respectivement, ont suscité

un grand intérêt dans le contexte des applications photovoltaïques et autres applications optoélectroniques. Depuis la première application en 2009 par Kojima et al⁶, Les cellules solaires hybrides organiques et inorganiques ont considérablement augmenté leur efficacité au cours des dernières années et sont devenus compétitifs aux matériaux photovoltaïques tels que CdTe et GaAs. Malgré l'augmentation rapide du rendement, la toxicité de la teneur en plomb et l'instabilité intrinsèque des matériaux en pérovskite d'halogénure de plomb et de leurs hétéro structures d'interface restent des inconvénients importants pour leurs applications et leur commercialisation répandues. Ces préoccupations ont incité à rechercher de nouveaux matériaux, sans plomb mais avec des propriétés électroniques et optiques similaires à celles des matériaux pérovskites à base d'halogénure de plomb.

I.7.4. Pérovskite inorganique

Récemment, les pérovskites inorganiques ont montré des rendements prometteurs, ce qui en fait une alternative stable et efficace à leurs homologues les pérovskites organiques.

I.7.4.1. Les halogénures pérovskites

Ces dernières années, les matériaux aux halogénures de plomb pérovskite ont provoqué un grand intérêt dans le contexte du photovoltaïque et d'autres applications photovoltaïques. En tant que représentant typique, de plus en plus d'efforts de recherche ont été consacrés aux pérovskites à l'halogénure de plomb entièrement inorganiques⁷, qui présentent une meilleure stabilité mécanique et à l'humidité que les pérovskites hybrides organique-inorganique à l'halogénure de plomb. Bénéficiant de leurs propriétés prometteuses telles que leurs excellentes performances optiques, leur grande mobilité de porteurs de charge et leur tolérance générale aux défauts, les pérovskites d'halogénure de plomb entièrement inorganiques $APbX_3$ (A= Cs, Fr et k ; X = I, Br et Cl) ont attiré beaucoup d'attention⁸, ils présentent presque la même efficacité de conversion d'énergie que le principal matériau de cellule solaire hybride organique-inorganique $CH_3NH_3PbI_3$ ⁹ Où l'halogénure de pérovskite inorganique est un matériau très prometteur dans les cellules solaires.

I.7.4.2. Les chalcogénures pérovskites

Les pérovskites des chalcogénures de structure ABX_3 (X = S, Se) ont été actuellement proposées comme matériau potentiel pour les cellules solaires en 2015¹⁰.

Les avantages prévus des pérovskites de chalcogénures sont : La grande stabilité thermique et aqueuse ainsi que la composition élémentaire non toxique et leurs propriétés électroniques et optiques supérieures, ce qui suggère que leur potentiel est idéal pour l'application de cellules solaires à faible coût. À ce jour, une quantité raisonnable de travaux informatiques et expérimentaux ont été réalisés sur la synthèse et les propriétés électroniques et optiques des pérovskites de chalcogénures. Les principaux composés étudiés expérimentalement sont $AZrS_3$ ($A = Ba$ et Sr), $Ba_3Zr_2S_7$, et $LaYS_3$, qui ont des bandes interdites directes dans la gamme de 1.3 à 2 eV, ainsi que de forts coefficients d'absorption de la lumière et de petites masses effectives de porteurs de charge. Les chalcogénures de Zr sont des récolteurs d'énergie solaire prometteurs, mais pour réaliser son efficacité en matière de performance des cellules solaires, nous devons fabriquer des films de bonne qualité et optimiser les processus de transport de charge. Le tableau 2 présente des exemples des éléments A, B et X qui constituent les pérovskites organométalliques, halogénures et chalcogénures.

Tableau 2 : Les éléments chimique dans les pérovskites

	A	B	X
Organométallique pérovskite	CH_3NH_3	Pb, Sn, Ge	I, Br, Cl, F
Halogénures pérovskite	Cs, k, Fr	Pb, Sn, Ge	I, Br, Cl, F
Chalcogénures pérovskite	Ba, Sr	Zr	S, Se

I.7.4.3. Sulfure de baryum et de zirconium $BaZrS_3$

Les chalcogénures de pérovskite suscitent un intérêt considérable en tant que nouvelle classe de semi-conducteurs pour les applications optoélectroniques. Le prototype de ces matériaux est le Sulfure de baryum et de zirconium $BaZrS_3$. Le premier exemple de couches minces de $BaZrS_3$ a été établi en 2019, par dépôt de couches minces de $BaZrO_3$ au moyen d'un dépôt par laser pulsé suivi d'une sulfuration à des températures avoisinant les $1000^\circ C^{11}$, Les films présentent une absorption lumineuse exceptionnellement forte avec un coefficient d'absorption $> 10^5 cm^{-1}$ à une énergie photonique $> 2 eV$. Combiné à son abondance sur terre, sa grande

stabilité et sa non-toxicité, BaZrS_3 est un candidat prometteur pour l'optique et l'électronique pour les cellules photovoltaïques.

I.8. Conclusion

Les pérovskites des chalcogénures sont des candidats prometteurs pour les applications de cellules solaires, ils sont plus respectueux à l'environnement que les pérovskites d'halogénure plomb, ils ont des compositions stables, bénignes et abondantes, le coefficient d'absorption sont très élevés. Le tableau 3 représente les dates de la proposition et les rendements et les avantages et les inconvénients pour les pérovskites organométalliques et inorganiques.

Tableau 3 : Propriétés des pérovskites organométalliques et inorganiques.

	Pérovskite organométallique	Pérovskite inorganique	
		Halogénures	Chalcogénures
Proposées en	2009	2014	2015
Rendement	~26%	~19 %	~30%
Les avantages	Flexible Faible coût	Flexible Faible coût	Non toxique Stable
Les inconvénients	Toxique Instable	Instable	La synthèse et le traitement sont relativement difficiles

CHAPITRE 2

Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et toutes les approximations utilisées dans les calculs Ab initio des différentes propriétés physiques des matériaux. La résolution exacte de l'équation (1) de Schrödinger pour un système à plusieurs noyaux et électrons, reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.2. Equation de Schrödinger :

Dans un système cristallin composé de N noyau et N_e électron, l'équation décrivant ce système quantique complexe dans son état de base est l'équation de Schrödinger¹¹ non relativiste, indépendante du temps, elle est présentée comme suit :

$$H \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (1)$$

E : la valeur propre de l'Hamiltonien, qui représente l'énergie totale du système.

Ψ : la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

$\{\vec{R}_I\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \dots \dots \vec{R}_N$ représente l'ensemble des coordonnées noyaux, et $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

Où H est l'Hamiltonien donnée par la relation suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

Où

$$T_e = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{eN} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

$$V_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

Tell que \hbar est la constante de Planck h divisée par 2π , m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_I est la masse du noyau I , Z_I et Z_J sont les charges des noyaux I et J , $|r_i - r_j|$ définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement et $|R_I - R_J|$ définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement et $|r_i - R_I|$ définissent les positions électrons (i) et noyaux (I). ∇_i^2 est le Laplacien de l' $i^{\text{ième}}$ particule (électron ou noyau) défini de la manière suivante :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

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

$$\left[- \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_I z_J}{|R_I - R_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_I}{|r_i - R_I|} \right] \psi(R_I, r_i) = E\psi(R_I, r_i)$$

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation faite pour résoudre l'équation(1) est l'approximation adiabatique¹³ faite en 1926 par Born et Oppenheimer, et cela en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cela est dû à la grande masse du noyau par rapport à celle de l'électron (1836 fois), qui à pour effet de considérer les noyaux sont figés, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_N = 0$) et l'énergie d'interaction des noyaux devient une constante, L'Hamiltonien électronique est écrite sous la forme suivante:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN}$$

Donc

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN})\varphi_e = E_e\varphi_e$$

II.4. L'approximation de Hartree :

En 1928, Hartree¹³ fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé

par les autres électrons et les noyaux. L'approximation de Hartree, repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'état de spin, la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e})$$

Alors

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i)$$

II.5. L'approximation de Hartree -Fock :

L'approximation Hartree-Fock ne fait aucune modification sur l'Hamiltonien. Elle donne une nouvelle forme de la fonction d'onde sous forme de déterminant de Slater

des fonctions d'onde mono- électroniques qui s'écrit:

$$\varphi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\vec{r}_{N_e}) & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{pmatrix}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est la constante de normalisation.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Toutes les approches précédentes reposent sur la fonction d'onde électronique, ce qui rend les calculs très lourds, l'imprécision des résultats et la performance de méthodes de calcul inappropriées pour résoudre l'équation de Schrödinger, poussant les chercheurs vers de nouvelles méthodes. En 1964, Walter KOHN et Pierre HOHENBERG ont proposé une nouvelle idée consistant à remplacer la très grande fonction électronique multi ondes par la densité d'électrons ou la densité électronique $\rho(\vec{r})$, qui est une fonction plus simple et plus facile à gérer. Cette idée est basée sur le modèle de Thomas¹⁴ Fermi¹⁵ (1927). Cette théorie a été appelée DFT¹⁷ (Density Function Theory).

II.6.1. La densité électronique :

La densité électronique, $\rho(\vec{r})$, est le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné :

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_{N_e} \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_{N_e}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_{N_e})$$

La densité, $\rho(\vec{r})$, détermine la probabilité de trouver n'importe quel des N_e électrons dans l'élément de volume dr^3 , La densité électronique est une observable mesurable, s'annule à l'infini, et s'intègre au nombre total d'électrons $N_e = \int \rho(r)dr^3$ et est une fonction non-négative des seules trois variables spatiales.

II.6.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn¹⁸ ont formulé deux théorèmes qui sont les piliers de la DFT :

II.6.2.1. Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn est défini comme suit: tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ (créé par les noyaux) à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Toutes les observables de ce système sont fonctionnelles uniques de la densité électronique.

L'énergie totale, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité, soit $E = E[\rho(\vec{r})]$, cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Où :

$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})]$: la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn .

$T_e[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique des électrons.

$U_{ee}[\rho(\vec{r})]$: L'interaction électron-électron.

$\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

II.6.2.2. Deuxième théorème :

Le second théorème montre, conformément au principe variationnel, que pour une densité électronique d'essai ($\tilde{\rho}$), Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$P(\vec{r}) \geq 0$$

$$N_e = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3$$

Où :

N_e est le nombre total d'électrons et Ω le volume du système.

$\rho(\vec{r})$ est la densité électronique exact du système à l'état fondamental.

II.6.3. L'approche de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham¹⁹ ont introduit un développement supplémentaire qui est la substitution d'un véritable système interactif dans un système fictif non réactif, c'est-à-dire en remplaçant un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un ensemble d'électrons sans interactions (système d'électrons indépendants) soumis au potentiel effectif V_{eff} , où la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. La fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2)$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: Est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$V_H[\rho(\vec{r})]$: Désigne l'énergie potentielle de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Le potentiel d'échange-corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad i = 1 \cdots N_e \quad (3)$$

$$[H_{KC}] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

Les équations (3) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (2) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.6.4. Approximations d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation dans les équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus couramment utilisées: : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.6.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation, on considère un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange corrélation est connue avec précision. Cette approche consiste à considérer la densité $\rho(\vec{r})$ comme étant localement constante et uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$$

Où : $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

Le terme d'échange, dit (d'échange de Dirac) et donnée par :

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

Pour la partie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue, de façon plus générale, LDA²⁰ permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals. D'autre problème, la constante diélectrique qui est souvent surestimée par 10 – 40% par rapport à la valeur expérimentale.

II.6.4.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$$

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux et d'accroître de façon significative la précision des calculs.

II.6.5. Approximation du pseudopotentiel

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations du noyau. Pour éviter ce problème, on peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé, c'est l'approximation du cœur gelé. on peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyau + électrons de cœur) par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudopotentiel²¹, on remplace aussi les fonction d'onde représentant les électrons de valence $\psi(\vec{r})$ par des pseudo fonctions d'onde $\psi^{ps}(\vec{r})$ (voir la figure). Cette égalité est imposée à l'intérieur d'une sphère. La forme de $\psi^{ps}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

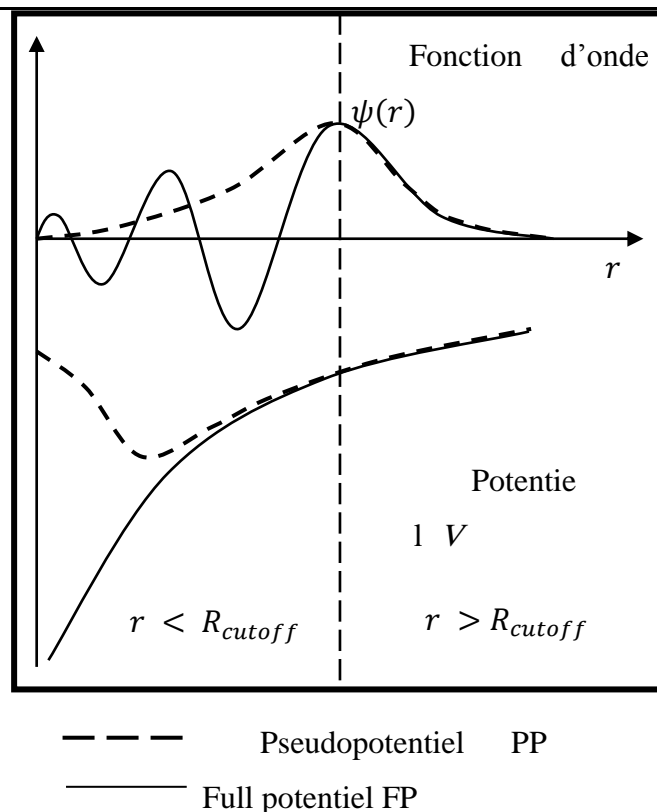


Figure 5 : Représentation schématique du potentiel tous électrons et pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

II.6.6. Base des ondes planes :

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont souvent adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\varphi_i^K(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_i^K(\vec{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_G C_j^K(\vec{r}) e^{i((\vec{K})+(\vec{G}))\vec{r}}$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}| < E_{cut}$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.6.7. Champ auto-cohérent (SCF) :

La méthode du champ auto-cohérent est un algorithme itératif par lequel les équations de Kohn et de Sham sont calculées pour trouver l'énergie et la fonction d'onde du système. Nous résumons cet algorithme avec les étapes suivantes (voir Figure 5.)

1. Commencez par une intensité de test pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).

6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

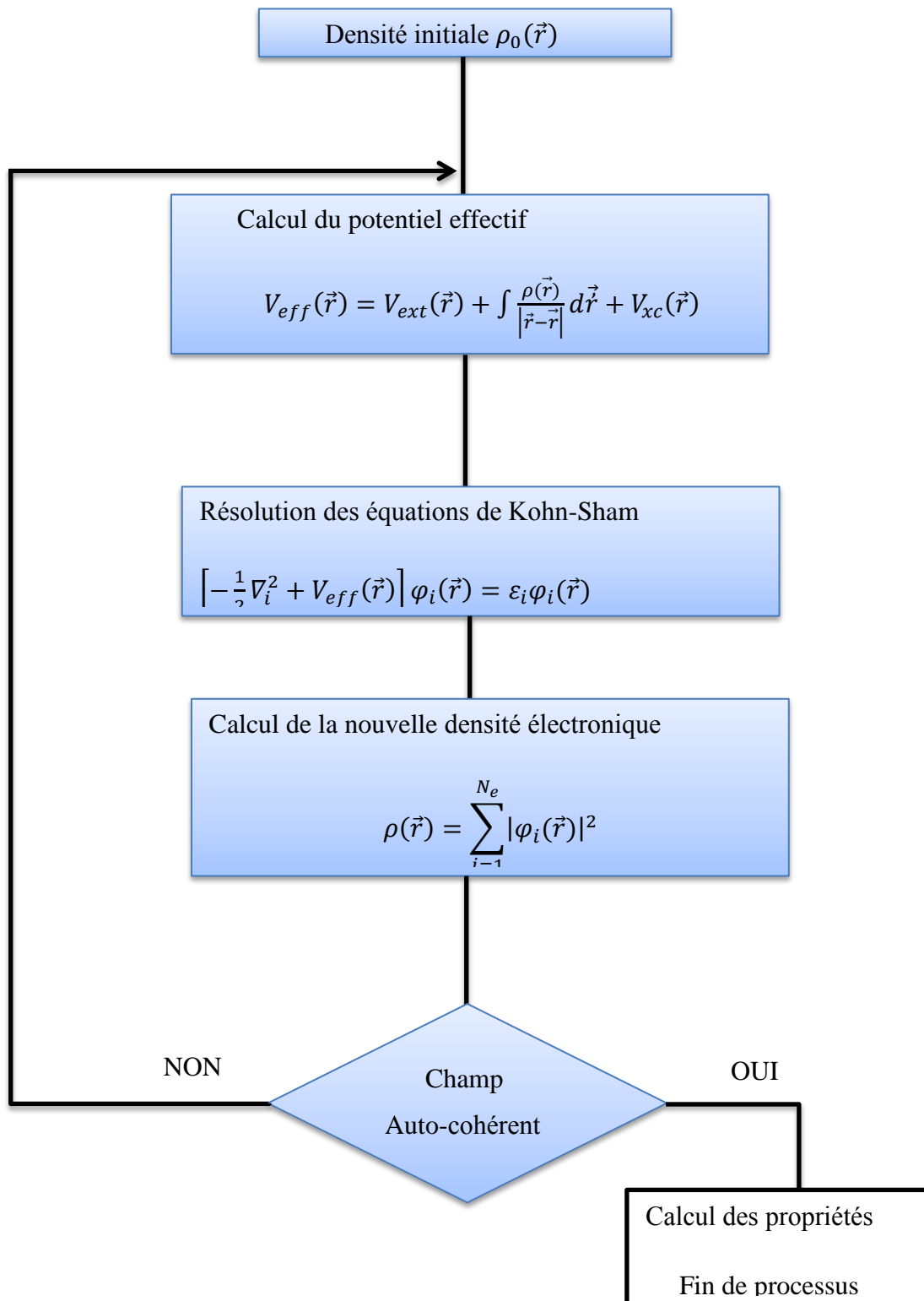


Figure 6 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.7. Code de calcul : CASTEP

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software)²², été développé à l'origine en 1988 par Payne et al. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) et commercialisés par Dassault systèmes Biovia, avec une interface graphique qui fonctionne sous Windows et Linux. CASTEP est développé par le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la DFT pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, (structurales et électroniques et les structures de bande d'énergie, les densités d'états électroniques et optiques ...). Le code CASTEP nécessite comme paramètres d'entrée le groupe d'espace, paramètres de maille et choix des pseudo-pénitentielles et le type des fonctionnelles (LDA ou GGA...).

CHAPITRE 3

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs théoriques qui sont effectués pour les propriétés structurales, électroniques, optiques et transport des transporteurs, pour la pérovskite chalcogénure BaZrS₃

III.2. Détails de calcul :

Dans ce travail, Les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP, dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes (PW). Nous avons choisi le pseudo-potentiel de type ultra doux²³, Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew Burk-Ernzerhof (PBE)²³.

III.3. L'étude de la convergence :

Avant de lancer des calculs longs et coûteux, il est nécessaire de fixer certains paramètres par la convergence de l'énergie totale du système en fonction de ces paramètres. Dans le cas de la méthode des ondes planes, ces paramètres sont : La variation relative de l'énergie totale de la fonction de l'énergie cinétique de coupure $E_{\text{cut-off}}$ et la distance entre les Nkpt du points K dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Le tableau 4 présente les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure $E_{\text{cut-off}}$ pour la pérovskite chalcogénure et la variation relative de l'énergie.

Tableau 4 : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour la pérovskite chalcogénure BaZrS₃ avec la variation relative de l'énergie.

E_{cut} (ev)	Energie Totale (ev)	$\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$
100	-11111,81085	0,01613
200	-11291,31584	2,33723E-4
300	-11294,6107	-5,80143E-5
400	-11294,07151	-1,02723E-5
500	-11293,91783	3,33437E-6
600	-11293,94249	1,1514E-6
1000	-11293,95549	0

Le tableau 4, montre l'évolution de E_{tot} en fonction de E_{cut} de la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$. En analysant les résultats obtenus, on voit bien que la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-6} pour le paramètre de calcul $E_{cut} = 500$ (ev).

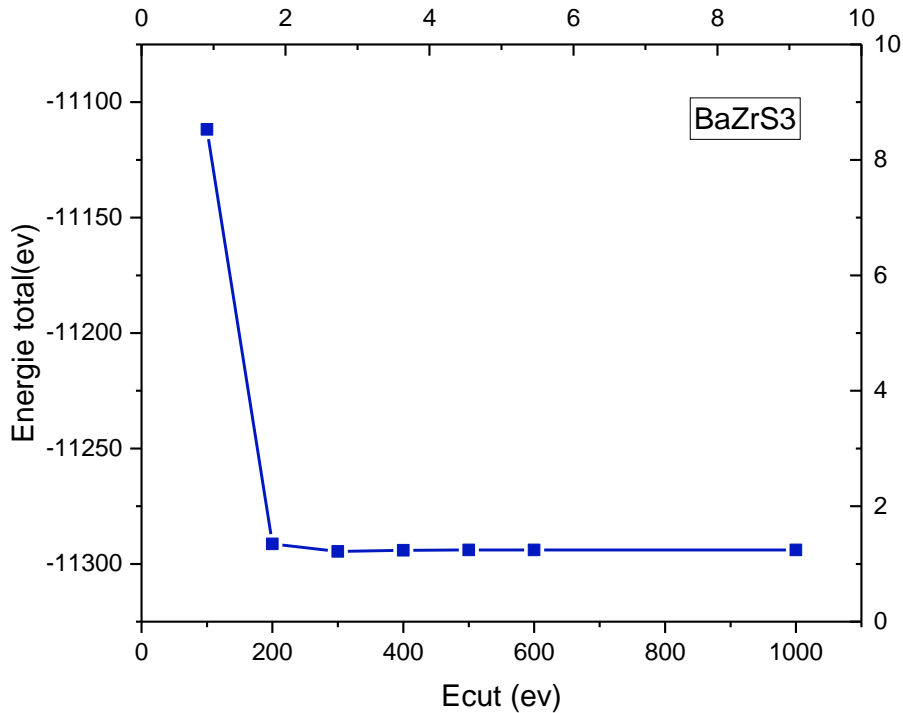


Figure 7 : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$

Les intégrales dans l'espace réel sur le système (infiniment étendu) sont remplacées par des intégrales sur la première zone (finie) de Brillouin dans l'espace réciproque, un nombre fini de points dans la zone de Brillouin sera utilisé, appelé le maillage en k points. Le choix d'un maillage suffisamment dense de points d'intégration est crucial pour la convergence des résultats et toujours pour nous permettent de faire un équilibre entre la précision et le coût de notre étude.

Tableau 5 : Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour la pérovskite chalcogénure BaZrS₃ avec la variation relative de l'énergie.

la distance entre les Nkpt	Energie Totale (ev)	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
0,07	-11294,57707	4,82589E-5
0,05	-11295,12388	-1,52275E-7
0,04	-11295,1362	-1,24284E-6
0,03	-11295,1197	2,17406E-7
0,02	-11295,12177	3,42351E-8
0,01 (14-10-14)	-11295,12216	0

Le tableau 5, montre l'évolution de E_{tot} en fonction de Nkpt de la pérovskite chalcogénure BaZrS₃, En analysant les résultats obtenus, on voit bien que la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-6} pour le paramètre de calcul Nkpt=0.04 (ev).

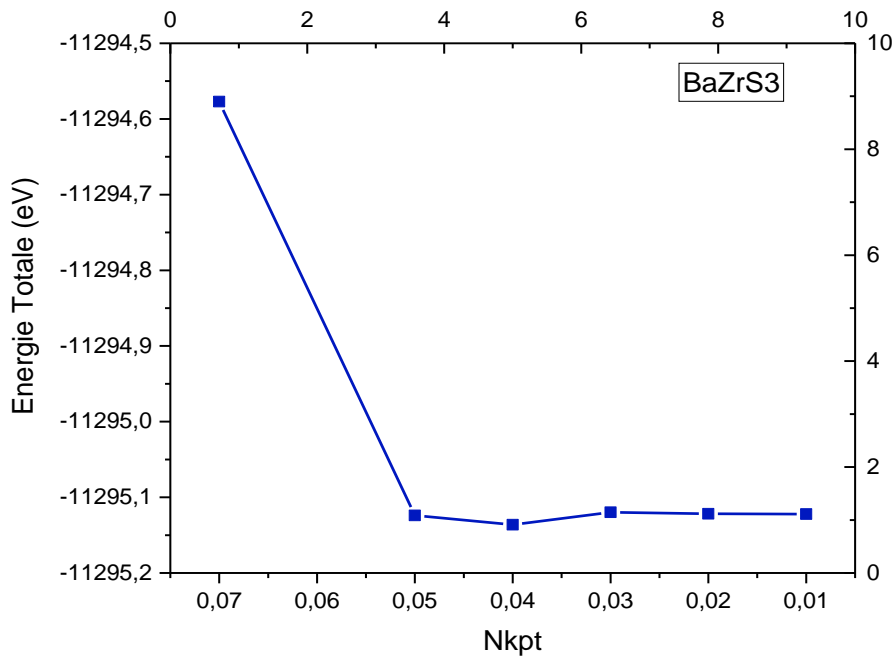


Figure 8 : Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour la pérovskite chalcogénure BaZrS₃

III.4. Propriétés structurales :

Avant de calculer les propriétés structurales, il faut tout d'abord optimiser la structure (minimiser la pression et les forces dites forces d'Hellmann-Feynman²⁵), Cette étape est très importante, Parce que ça permet d'obtenir une structure relaxée et plus stable (donc état d'équilibre pour le système) qui correspond à une énergie totale minimale. Qui s'exercent sur les atomes du solide. Car elle va nous permettre d'accéder au calcul des propriétés (électroniques et optiques), Dans cette étude, la structure pérovskite chalcogénure BaZrS₃ (Figure 8), (groupe d'espace 'PNMA') elle est optimisée en variant l'ensemble des paramètres de maille a, b et c et les positions atomiques (x, y, z), tout en respectant la symétrie du système.

Nous avons déterminé avec succès la structure optimale pour ce composé, En utilisant les critères suivants :

Tolérance en énergie : 1×10^{-6} eV/atome

Forces maximales : 0.006 eV/Å

Stress maximal : 0.05 Gpa

Déplacement maximal : 1.1×10^{-3} Å

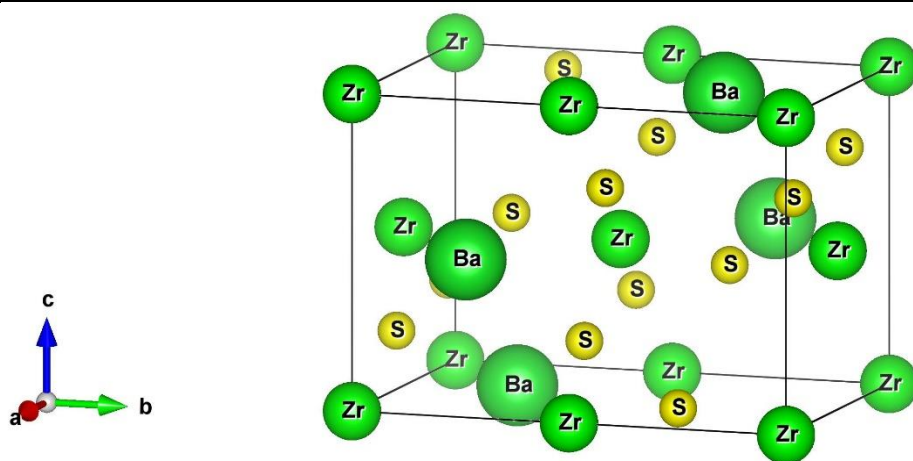


Figure 9 : Présentation de la structure de pérovskite chalcogénure BaZrS₃

Les résultats obtenus de l'optimisation (paramètres structuraux, et volume) de pérovskite chalcogénure BaZrS₃ par l'approximation du (GGA-PBE), sont présentés dans le (Tableau 3), et comparés avec des données expérimentales disponibles²⁵. Il est bien clair du

tableau que nos résultats montrent une bonne concordance avec les données expérimentales des paramètres de maille (a, b et c) pour BaZrS₃.

Tableau 6 : Comparaison des paramètres de réseau (a, b, c) de la pérovskite chalcogénure BaZrS₃ avec les paramètres structuraux expérimentaux

Les Paramètre	a	7.1633 ^a	7.056 ^b
	b	10.0339 ^a	9.962 ^b
	c	7.0292 ^a	6.996 ^b

a : Nos calcul ; b : Réf²⁵

III.5. Propriétés électroniques :

Après l'étude structurale de la matière, il est important d'étudier les propriétés électroniques qui permettent de déterminer sa nature (conducteur, semi-conducteur ou isolant) et de connaître la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent. Et par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques, Ces propriétés comprennent la structure des bandes électroniques, la densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS). Dans ce travail, l'étude des propriétés électroniques a été réalisée en utilisant l'approximation GGA-PBE.

III.5.1. La structure de la bande :

La structure des bandes électroniques représente dans La figure 9 selon des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure pérovskites chalcogénure BaZrS₃, toujours avec l'approximation GGA. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs. Nous remarquons que la structure de bande d'énergie de la pérovskite chalcogénure BaZrS₃ est représentée entre [-5eV et 6eV], avec le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. Cette structure de bande est composée par une bande de conduction peut être divisée en deux sous bandes, BC1 débute à partir de [3.8, 1eV] et BC2 supérieur de [4,6eV] et une bande de valence se situe dans les intervalles [0, -4.2eV]. On constate que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se situe au point de haute symétrie (Γ). Par

conséquent, BaZrS₃ possède un gap direct et vaut $E_g(G-G) = 1.063$ eV pour l'approximation GGA-PBE.

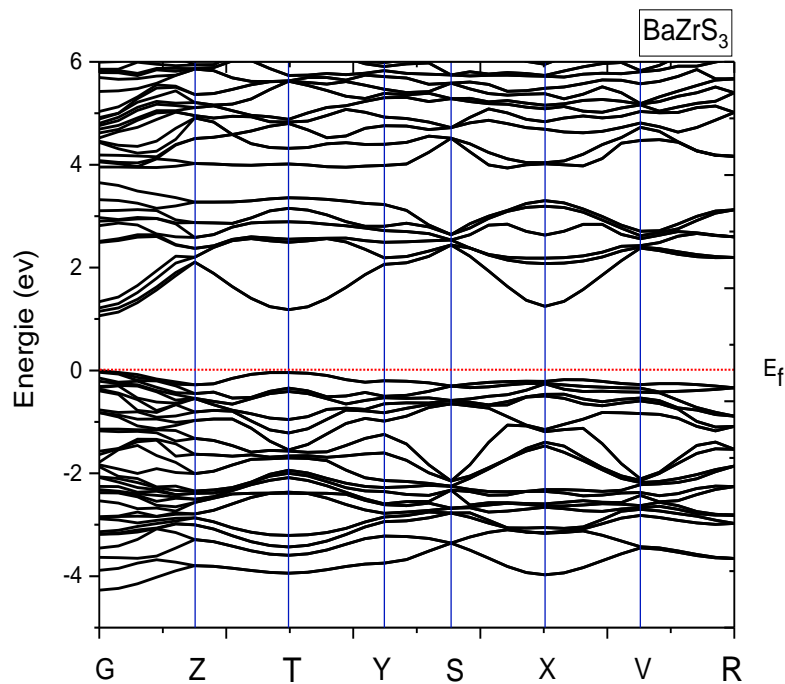


Figure 10 : Structure des bandes d'énergie pour la pérovskite chalcogénure BaZrS₃

Les résultats numériques obtenus pour l'énergie de gap de composé pérovskite chalcogénure BaZrS₃ sont portés dans le (Tableau 4), comparés avec d'autres résultats expérimentaux disponibles²⁶

Tableau 7: l'énergie de gap de la pérovskite chalcogénure BaZrS₃ en (eV)

	GGA-PBE	autre calcul	Expérimentale
Direct (G-G)	1.063 ^a	0.99 ^b	1.81 ^b

a : Nos calcul ; b : Réf²⁷

III.5.2. Densité de l'état :

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique des bandes, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales TDOS et les densités d'états partiels PDOS. L'analyse des courbes de PDOS d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale de ce matériau. La figure 10 illustre la densité de l'état total et partiel de la pérovskite chalcogénure BaZrS_3 obtenues par l'approximation GGA-PBE. La densité des états totale (TDOS) et partielle (PDOS) projetées entre [-5eV et 6 eV], est donné sur la (Figure 10). Nous pouvons maintenant observer que la bande de valence est constituée une région [- 4 eV jusqu'au niveau de Fermi]. Dans cette région la contribution de l'orbitale p-S est dominante avec une faible contribution de l'orbitale d- Zr. La bande de conduction est constituée de deux régions : La première région située dans l'intervalle [1eV, 4eV] consiste principalement en une hybridation de l'orbitale d-Zr avec p-S. La deuxième région qui est trouvée entre [4eV et 6 eV] est dominée par l'orbite d-Ba avec la contribution des d-Zr et p-S. De plus, les états p-S forment le maximum bande de valence et les états d-Zr constituent le minimum de la zone de conduction du la pérovskite chalcogénure BaZrS_3 .

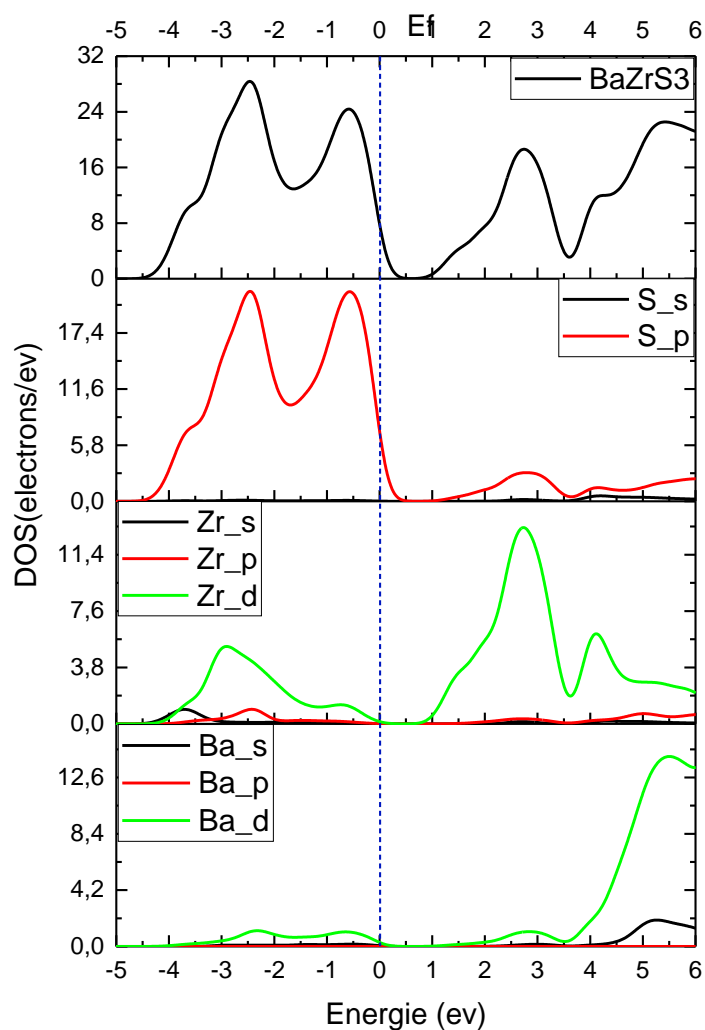


Figure 11 : La densité d'états électroniques totale et partielle en fonction de l'énergie pour la pérovskite chalcogénure BaZrS_3

III.5.3. La masse effective :

Afin d'étudier le comportement des électrons et des trous photogénérés après l'absorption des photons. Nous avons calculé la masse effective des différents porteurs. La masse effective est une notion utilisée en physique du solide pour l'étude du transport des électrons. Plutôt que de décrire des électrons de masse fixée évoluant dans un potentiel donné la masse effective peut être considérée comme un paramètre de base important qui influence les propriétés mesurables d'un solide, y compris tout ce qui concerne l'efficacité d'une cellule solaire. La valeur de la masse effective peut être calculée à l'aide de la structure de bande calculée.

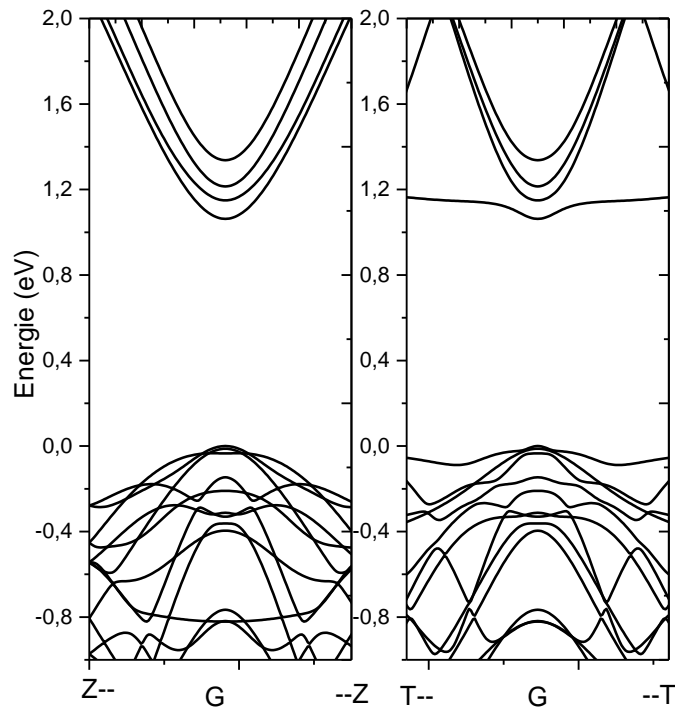


Figure 12 : La structure de bande calculée en G dans les directions Z et T

Dans ce travail, Les masses effective ont été calculées aux points (G) selon la direction T et Z. Nous avons utilisant une structure de bande d'énergie raffinée (0,001 A-1 de séparation entre des points k consécutifs sur le chemin de l'espace réciproque) dans l'approximation parabolique²⁸ avec l'équation suivant:

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

Où E (k) est l'énergie et k le vecteur d'onde, E₀ est une constante donnant le bord d'énergie dans cette bande (E₀= 0 pour les trous et E₀= E_{gap} pour les électrons) et m* est la masse effective.

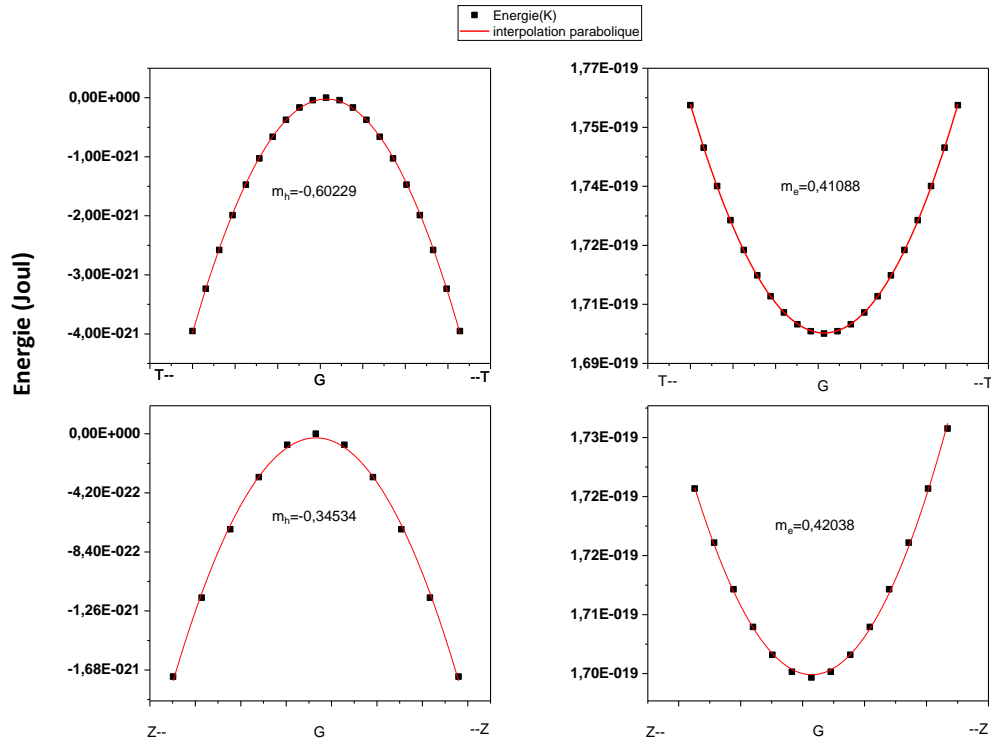


Figure 2 : Calcul des masses effectives de trous et d'électrons en utilisant l'approximation parabolique.

Il est clair que la masse effective des électrons a les mêmes valeurs dans les deux directions, tandis que la masse effective des trous présentent une anisotropie élevée. Cependant, BaZrS_3 possède une faible masse effective donc une grande mobilité des porteurs.

III.6. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques étant une réponse cristalline à un champ électrique \vec{E} appliqué, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques (coefficient d'absorption) qui se déduisent de la fonction d'isolation complexe $\epsilon(\omega)$.

III.6.1. Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ a des conséquences importantes sur les propriétés optiques, peut être exprimée sous la forme complexe suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Où $\varepsilon_2(\omega)$ La partie imaginaire et $\varepsilon_1(\omega)$ la partie réelle

Le code CASTEP peut calculer la partie imaginaire du constant diélectrique complexe implémenté via la relation :

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E)$$

Où \vec{u} est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident et $\psi_k^c \psi_k^v$ représente la bande de valence et la bande de conduction.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est calculée en utilisant la relation Kramers-Kronig, elle est exprimée sous la forme suivante :

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

La figure 13 montre le résultat la fonction diélectrique calculée $\varepsilon(\omega)$ dans la gamme d'énergie de 0 à 10 eV pour BaZrS₃

Les résultats obtenus des propriétés optiques de notre composé peuvent être discutés comme suit :

Le premier point critique de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, produit l'énergie 1.063eV, ce point représente de transition optique directe Gv-Gc.

Pour le spectre de la partie réelle, le principal pic BaZrS₃ avec d'amplitude 12 pour ε_1 .

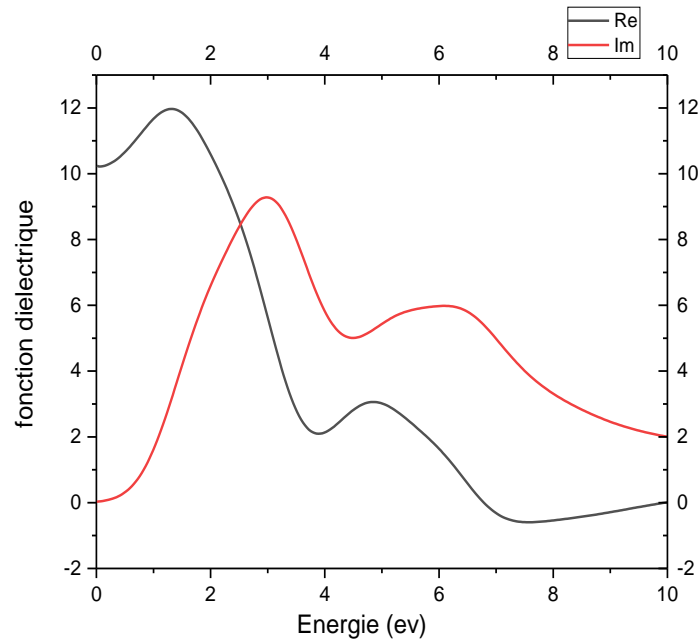


Figure 3 : Fonction diélectrique du pérovskite chalcogénure BaZrS₃

III.6.2. Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption α est calculé à partir des valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 via la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} - \epsilon_1}$$

Le coefficient d'absorption a été calculé par approximation GGA-PBE et présentes dans la gamme d'énergie de 0 à 4 eV dans la figure 14.

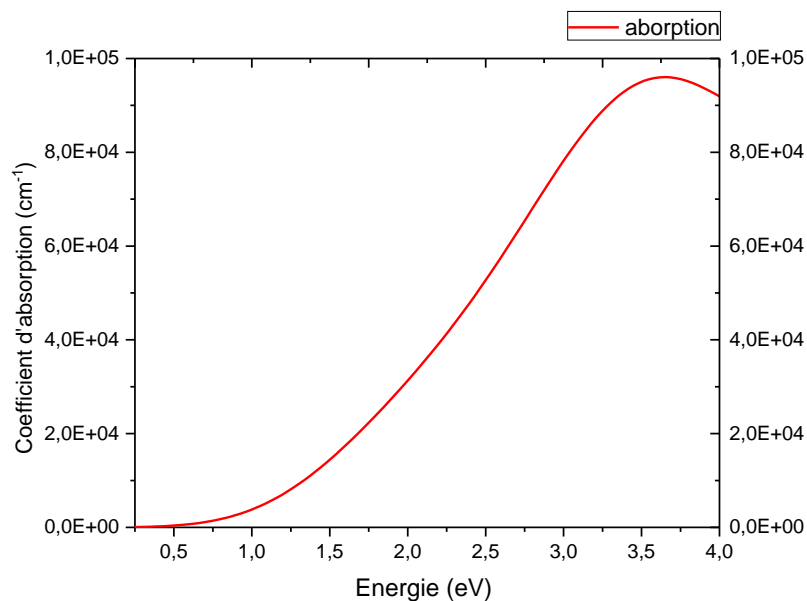


Figure 4 : Coefficient d'absorption du pérovskite chalcogénure BaZrS₃

Cette figure révèle que le chalcogénure de pérovskite BaZrS₃ a des valeurs de coefficient d'absorption élevées ($\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) dans le domaine visible.

III.7. Conclusion :

Les principales conclusions de notre étude peuvent être résumées comme suit :

- Les valeurs calculées des paramètres structuraux optimisés s'accordent parfaitement avec les données expérimentales, cela confirme la validité de l'approche théorique et des approximations adoptées.

- Les propriétés électroniques calculées dans l'approximation GGA-PBE, montrent que le composé BaZrS₃ a un gap faibles (1.063eV) et direct (G-G) et Il provient des états p-S et d-Zr.

- Les propriétés optiques montrent que ce composé à de faibles masses effective donc une grande mobilité des porteurs (e et trou) par un grand coefficient d'absorption ($\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$).

Conclusion Générale

Conclusion générale :

En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de pérovskites chalcogénures BaZrS₃ de structure orthorhombique. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Prise en compte des principaux aspects: la stabilité de ce Matière à l'état de base, sa structure électronique.

Après tests de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées de minimisation de la force et du stress par relaxation structurelle et optimisation des paramètres de maille. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Ensuite, nous avons fait les calculs électroniques, où les calculs des structures des bandes d'énergie montrent que BaZrS₃ à faible gap direct pour, et aussi l'analyse des spectres de densités d'états électroniques partielles (PDOS) et cela vient de la signification des états p-S et d-Zr. Au cours de notre étude de masse effective. Nous avons constaté que la masse effective des électrons a les mêmes valeurs dans les deux directions, tandis que la masse effective des trous présentent une anisotropie élevée. Cependant, BaZrS₃ possède une faible masse effective donc une grande mobilité des porteurs. Et la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption démontrent que ce composé a un coefficient d'absorption très élevé dans le domaine du visible.

Les résultats ont montré dans cette mémoire que le matériau pérovskites chalcogénures BaZrS₃ un matériau prometteur pour les applications de cellules solaires.

En raison de l'intensification des études (expérimentales ou théoriques) sur les différentes propriétés physiques de cette substance, nos résultats peuvent être considérés comme un ajout à ces études à l'avenir.

Au final, nous espérons que nos travaux ouvriront de nouveaux horizons dans l'étude de ce matériau.

Référence bibliographiques :

1. Swarnkar, A. *et al.* Are Chalcogenide Perovskites an Emerging Class of Semiconductors for Optoelectronic Properties and Solar Cell? *Chem. Mater.* **31**, 565–575 (2019).
2. Segall, M. D. *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2717–2744 (2002).
3. Toufik, S. M. & Khider, U. M. Présenté par : MALLEM Izzeddine. 105.
4. Louardi REMACH, « Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti-réfléchissants », thèse de doctorat, Université Constantine, 2011.
5. Bowiax, H. L. On the structure of Perovskite from the Burgumer AIP, P2qtschthal, Tyrol. 21.
6. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
7. Dirin, D. N., Cherniukh, I., Yakunin, S., Shynkarenko, Y. & Kovalenko, M. V. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chem. Mater.* **28**, 8470–8474 (2016).
8. Huang, L. & Lambrecht, W. R. L. Electronic band structure trends of perovskite halides: Beyond Pb and Sn to Ge and Si. *Phys. Rev. B* **93**, 195211 (2016).
9. Kulbak, M., Cahen, D. & Hodes, G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2452–2456 (2015).
10. Swarnkar, A. *et al.* Are Chalcogenide Perovskites an Emerging Class of Semiconductors for Optoelectronic Properties and Solar Cell? *Chem. Mater.* **31**, 565–575 (2019).
11. Wei, X. *et al.* Realization of BaZrS₃ chalcogenide perovskite thin films for optoelectronics. *Nano Energy* **68**, 104317 (2020).

12. Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **385**, 437–490 (1926).
13. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
14. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89–110 (1928).
15. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542–548 (1927).
16. Fermi, E. Statistical method to determine some properties of atoms. 7.
17. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
18. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
19. Sham, L. J. & Kohn, W. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Phys. Rev.* **145**, 561–567 (1966).
20. Langreth, D. C. & Mehl, M. J. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B* **28**, 1809–1834 (1983).
21. Schwerdtfeger, P., Brown, J. R., Laerdahl, J. K. & Stoll, H. The accuracy of the pseudopotential approximation. III. A comparison between pseudopotential and all-electron methods for Au and AuH. *J. Chem. Phys.* **113**, 7110–7118 (2000).
22. Segall, M. D. *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2717–2744 (2002).
23. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
24. Constantin, L. A., Perdew, J. P. & Pitarke, J. M. Exchange-Correlation Hole of a Generalized Gradient Approximation for Solids and Surfaces. *Phys. Rev. B* **79**, 075126 (2009).

25. Sartor, R. Diagrammatic analysis of the Hellmann-Feynman theorem. *Phys. Rev. C* **62**, 044318 (2000).
26. Niu, S. *et al.* Crystal growth and structural analysis of perovskite chalcogenide BaZrS₃ and Ruddlesden–Popper phase Ba₃Zr₂S₇. *J. Mater. Res.* **34**, 3819–3826 (2019).
27. Ong, M., Guzman, D. M., Campbell, Q., Dabo, I. & Jishi, R. A. BaZrSe₃: *Ab initio* study of anion substitution for bandgap tuning in a chalcogenide material. *J. Appl. Phys.* **125**, 235702 (2019).
28. Fadla, M. A., Bentría, B., Dahame, T. & Benghia, A. First-principles investigation on the stability and material properties of all-inorganic cesium lead iodide perovskites CsPbI₃ polymorphs. *Phys. B Condens. Matter* **585**, 412118 (2020).

ملخص :

في هذا البحث قمنا بإنجاز دراسة نظرية للخصائص البنيوية والالكترونية والبصرية في اطار نظرية دالية الكثافة (DFT) اضافة الى نظرية اشباه الكمونات (pp) و الامواج المستوية (PW) لمركب $BaZrS_3$ في بنية البيروفسكايت. تم حساب هذه الخصائص باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لكمون التبادل والارتباط باستعمال برنامج CASTEP. يكشف التركيب الالكتروني الذي تم الحصول عليه ان هذه المادة بها فجوات مباشرة منخفضة وايضا كتل فعالة منخفضة وتظهر الخصائص البصرية ان هذا المركب لديه معامل امتصاص عالي جدا في النطاق المرئي. النتائج التي تم الحصول عليها تتوافق جيدا مع النتائج التجريبية المتاحة وتثبت مدى ملاءمة هذا المركب للتطبيقات الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية : الخلية الكهروضوئية , كالكوجينيد البيروفسكايت نظرية دالة الكثافة الامواج المستوية تقريب التدرج المعمم الخصائص البنيوية الخصائص الالكترونية الخصائص البصرية .

Résumé :

En se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes (PW) et pseudopotentiels (PP) implémentées dans le code CASTEP, nous avons effectué une étude des propriétés structurales , électroniques et optiques pour la pérovskite chalcogénure $BaZrS_3$. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA -PBE . La structure électronique obtenue révèle que cette substance présente de faibles gaps directs et de faible la masse effective ,et les propriétés optiques montrent que ce composé a un coefficient d'absorption très élevé dans le domaine visible. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. ces résultats révèlent que ce composé est un candidat potentiel pour les applications photovoltaïques.

Mots clés : Cellule photovoltaïque, pérovskite chalcogénure, DFT, GGA-PBE Sol , pseudo potentiels , ondes planes, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques .

Abstract :

Based on the Density Functional Theory (DFT) and the Plane Wave (PW) Pseudopotentials (PP) method implemented in the CASTEP code, we have studied the structural, electronic and optical properties of $BaZrS_3$. The exchange-correlation potential is treated by the approximation of the generalized gradient GGA -PBE . The electronic structure obtained reveals that this substance has small direct gaps and low effective mass, and the optical properties show that this compound has a very high absorption coefficient in the visible range. The results obtained are in good agreement with the available experimental and theoretical results these results reveal that this compound is a potential candidate for photovoltaic application.

Keywords: Photovoltaic cell, perovskite chalcogenide, DFT, GGA-PBE, pseudopotentials, plane waves, structural properties, electronic properties, optical properties.