

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILALLI LIABES SIDI BEL-ABBES

Faculté Des Sciences Exactes

Département Matériaux Et Développement Durable



THESE DE DOCTORAT

Présenté par : **BOUSAHLA Mohammed Alaa**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE Doctorat

Domaine : Science De La Matière

Filière : Physique

Spécialité: **Physique appliquée : physique et applications des
semi-conducteurs et composants**

Intitulé du sujet

**Etude de premiers principes des propriétés structurales,
électroniques, optiques et thermoélectriques des matériaux
pérovskites**

Devant le jury composé de :

- | | | | |
|----------------------|------------|--------------------|------------|
| • YAKOUBI Abdelkader | Professeur | Président | UDL , SBA |
| • KHACHAI Houari | Professeur | Directeur de thèse | UDL , SBA |
| • CHIKER Fafa | Professeur | Examineur | UDL , SBA |
| • BARAKA Oussama | MCA | Examineur | U. Chlef |
| • KHENATA Rabah | Professeur | Invité | U. Mascara |

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques sous la direction du Professeur Khachai Houari que je remercie infiniment pour m'avoir permis pendant ces 5 derniers années d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire dans lequel j'ai passé des moments très remarquables au chemin de la recherche scientifique, des moments inoubliables dans ma vie durant lesquels j'ai appris beaucoup de choses et durant lesquels j'ai eu mon expérience primitive.

Toute ma gratitude est exprimée à monsieur le Professeur KHACHAI HOUARI une seconde fois, car il fut mon encadreur, pour son soutien, ses conseils avisés, sa persévérance et surtout sa patience à mon égard. Je le remercie pour sa générosité tout au long de mon travail, son aide et surtout sa compréhension.

Je remercie chaleureusement les membres du jury :

Mr YAKOUBI Abdelkader professeur de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui me fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Mme CHIKER Fafa , Professeur à l'Université Djillali Liabes Liabes de Sidi Bel Abbes, qui a accepté de rapporter et d'évaluer cette thèse.

Mr BARAKA Oussama, Maître de conférences à l'Université de Chlef, de bien avoir voulu juger ce travail en tant qu'examinateur.

Mr KHENATA Rabah Professeur à l'Université de Mascara, qui m'a fait l'honneur d'accepter la tâche d'être l'examinateur de ma thèse.

En fin, je ne saurai terminer ces remerciements sans avoir une pensée pour toute ma famille et particulièrement mes parents.

Dédicace

Je dédie ce travail

*A ma chère mère pour son amour, ses encouragements
et ses sacrifices .*

*A mon cher père pour son soutien, son affection
et la confiance qu'il m'a accordé.*

A mon cher frère pour son réconfort et sa profonde admiration.

A ma chère femme pour son amour, tendresse et motivation

*A ma chère Eline ma petite ange qui a quitté nos yeux, mais jamais nos
coeurs ...paix a son âme.*

ABSTRACT

Optoelectronic properties and high power conversion efficiency make lead halide perovskites an ideal material for solar cell applications. However, the toxic nature of lead and the instability of organic cations limit their use and commercialization. Suggesting an alternative, we present our DFT-based first principles calculations of A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, \text{ and } Cs$) using the highly acclaimed modified Becke Johnson (mBJ) and hybrid functional (HSE) approximations. We report on a strong optical absorption in the visible region with small effective mass and indirect band gap of 1.84, 1.53, and 1.54 eV for K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 , and Cs_2PdBr_6 , respectively. Our results suggest that Rb_2PdBr_6 and Cs_2PdBr_6 are suitable compounds for applications as light absorption layers in perovskite solar cells. Also, the calculated thermoelectric figure of merit indicates their possible use in thermoelectric energy devices.

Résumé

Les propriétés optoélectroniques et l'efficacité de conversion de puissance élevée font des pérovskites aux halogénures de plomb un matériau idéal pour les applications de cellules solaires. Cependant, la nature toxique du plomb et l'instabilité des cations organiques limitent leur utilisation et leur commercialisation. En suggérant une alternative, nous présentons nos calculs de principes premiers basés sur DFT de A_2PdBr_6 ($A = K, Rb \text{ et } Cs$) en utilisant les approximations très acclamées de Becke Johnson modifiées (mBJ) et hybrides fonctionnelles (HSE). Nous rapportons une forte absorption optique dans la région visible avec une petite masse effective et une bande interdite indirecte de 1,84, 1,53 et 1,54 eV pour K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 , respectivement. Nos résultats suggèrent que Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 sont des composés appropriés pour des applications en tant que couches d'absorption de la lumière de cellules solaires.

à pérovskite. De plus, le facteur de mérite thermoélectrique calculé indique leur utilisation possible dans des dispositifs à énergie thermoélectrique.

ملخص

الخصائص الكهروضوئية وكفاءة تحويل الطاقة العالية تجعل بيروفسكايت هاليد الرصاص مادة مثالية لتطبيقات الخلايا الشمسية. ومع ذلك ، فإن الطبيعة السامة للرصاص وعدم استقرار الكاتيونات العضوية تحد من استخدامها وتسويقها. باقتراح بديل ، نقدم حسابات المبادئ الأولية المستندة إلى DFT لـ $(A = K, Rb, Cs)$ باستخدام تقديرات (Becke Johnson) المعدلة المشهود لها للغاية (mBJ) والوظائف الهجينة (HSE) التقريبية. لقد أبلغنا عن امتصاص بصري قوي في المنطقة المرئية بكتلة فعالة صغيرة وفجوة نطاق غير مباشرة تبلغ 1.84 و 1.53 و 1.54 eV لـ Rb_2PdBr_6 و K_2PdBr_6 و Cs_2PdBr_6 ، على التوالي. تشير نتائجنا إلى أن Rb_2PdBr_6 و Cs_2PdBr_6 هما مركبان مناسبان للتطبيقات مثل طبقات امتصاص الضوء في خلايا البيروفسكايت الشمسية. بالإضافة إلى ذلك ، يشير الرقم الكهروحراري المحسوب للجدارة إلى إمكانية استخدامها في أجهزة الطاقة الكهروحرارية.

SOMMAIRE

Tables des matières

Remerciment

Dédicace

Tables des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale		01
Références de l'introduction générale		04
Chapitre I : Généralité sur les Pérovskites et les Doubles Pérovskites		
I.1	PRESENTATION GENERALE DE LA PEROVSKITE SIMPLE	10
I.2	Matériaux à structure pérovskites Structure double pérovskites	11
I.3	Structure double pérovskites	12
I.4	Critère de stabilité de la structure pérovskite	13
I.4.1	Ionicité des liaisons	13
I.4.2	Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)	14
Chapitre II : Méthodes de calcul		
II.1	Introduction.	
II.2	Equation de Schrödinger	16
II.2.1	Origines de l'équation de Schrödinger	16
II.2.2	Résolution de l'équation de Schrödinger	17
II.3	Approximations fondamentales	20
II.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	20
II.3.2	a- Approximations de Hartree Hartree-Fock	21
II.3.2	b- L'idée de Hartree	22
II.3.2	c- Formulation de l'approximation de Hartree-Fock	24
II.3.2	d- Méthode RHF ou UHF	25
II.4	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	25
II.4.1	Approche de Thomas et Fermi	26
II.4.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	27

II.4.2	a- Premier théorème de Hohenberg et Kohn	27
II.4.2	b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : principe variationnel	28
II.4.3	Equations de Kohn-Sham	28
II.5	Traitement de l'échange et de corrélation	32
II.5.1	L'approximation de la densité locale L(S)DA	32
II.5.2	Approximation LSDA+ <i>U</i>	34
II.5.3	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	36
II.5.4	Les fonctionnelles méta-GGA	36
II.5.5	Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj	37
II.5.6	Les fonctionnels hybrides	39
II.6.1	Solution des équations de Kohn-Sham à une particule (Cycle auto- Cohérent)	39
II.6.2	Les grands types de base	42
	a- Base localisée autour d'un site atomique	42
	b- Base délocalisée	42
	c- Base mixte	42
II.6.3	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	43
	a- Principe de la méthode APW	43
	b- Limites de la méthode APW	46
II.6.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).	47
	a- Principe de la méthode LAPW	47
	b- Limites de la méthode LAPW	48
II.6.5	Les avantages LAPW par rapport à APW	49
II.6.6	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).	49
II.7	Le développement en orbitales locales	50
II.7.1	La méthode LAPW+LO	50
II.7.2	La méthode APW+lo	51
II.7.3	Le concept de la méthode FP-LAPW	52
II.8	Le code Wien2k	53
	a- L'initialisation	53
	b- Calcul Auto-coherent (Self-consistant).	54
	c- Déterminations des propriétés	55

	Références du chapitre II	57
Chapitre III : Résultats et discussion		
III.1	Introduction	61
III.2	Détail de calcul	61
III.3	Propriétés structurales	62
III.3.1	Structures cristallines des composés	62
III.3.2	Stabilité des pérovskites A_2PdBr_6	64
III.4	Propriétés électroniques	67
III.4.1	Structures de bandes électroniques	67
III.4.2	Densité d'état	70
III.4.3	Propriétés optiques	72
III.5	Propriétés thermoélectriques	77
Conclusion générale		
	Conclusion générale	83
	Références du chapitre III	84

Liste des figures

Figure 1.1	Pérovskites dans la nature.	10
Figure 1.2	Structures de différentes pérovskites : (a) pérovskite ABO_3 Idéale et (b) Double pérovskite $A_2(BB')O_6$.	12
Figure I-3	Structure d'une pérovskite idéale cubique ABO_3 vue de deux façons différentes : (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordinance 12 du site A.	12
Figure II.1	Passage d'un problème à (n électrons + N noyaux) à celui à n électrons	20
Figure II.2	Représentation schématique du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (Cercle externe) au voisinage d'un électron.	25
Figure II.3	Illustration du premier théorème de Hohenberg et Kohn	27
Figure II.4	Illustration du second théorème de Hohenberg et Kohn	29
Figure II.5	Illustration du second théorème de Kohn et Sham	30
Figure II.6	Cycle auto-cohérent de la DFT	41
Figure II.7	Potentiel «Muffin-Tin»	44
Figure II.8	Illustration du potentiel	53
Figure II.9	L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)	56
Figure. III 1	L'illustration schématique de la pérovskite A_2PdBr_6 (A = K et Cs)	63
Figure. III 2	Les courbes de dispersion des phonons calculées pour Cs_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et K_2PdBr_6 .	65
Figure.III 3	L'évolution de l'énergie totale (a, c, e) et de la température (b, d, f) pour A_2PdBr_6 , respectivement. L'énergie totale est obtenue avec la simulation AIMD pour 300 K et jusqu'à 5ps.	66
Figure. III.4	La structure de bande de K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 en utilisant les approximations mBJ et HSE06.	69
Figure III 5	La structure de bande et la densité des états de (a) K_2PdBr_6 , (b) Rb_2PdBr_6 et (c) Cs_2PdBr_6 avec la fonction HSE.	71
Figure. III 6	La fonction diélectrique : partie réelle (panneau supérieur) et partie imaginaire (panneau inférieur) des pérovskites A_2PdBr_6 (A = K, Rb, Cs)	75

Figure. III 7	Coefficients de photoabsorption de A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$) comparés aux spectres d'absorption des pérovskites halogénures $CH_3NH_3PbI_3$.	76
Figure. III 8	L'indice de réfraction $n(\tilde{\nu})$ et les spectres de réflectivité $R(\tilde{\nu})$ en fonction de l'énergie des photons pour les pérovskites A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$).	76
Figure. III 9	(a–c) Le calcul du coefficient Seebeck et (d–f) la conductivité électrique pour la perovskite A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$).	80
Figure. III 10	(a–c) La conductivité thermique et (d–f) le facteur de puissance pour la pérovskite A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$).	81
Figure. III 11	Le calcul du facteur de mérite (ZT) en fonction de la concentration de porteurs pour A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$).	81

Liste des tableaux

Tableau II-1	Comparaison entre un système d'e- en interaction dans un potentiel extérieur avec un système équivalent d'e- indépendant dans un potentiel effectif.	31
Tableau III-1	La constante de réseau, le module de masse, le volume, la dérivée de pression du module de masse, le facteur de tolérance et la longueur de liaison de K_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 calculés selon le PBE-GGA.	63
Tableau: III-2	Bande interdite des pérovskites A_2PdBr_6 ($A = K, Cs, Rb$) calculée avec les méthodes PBE, mBJ et HSE06.	68
Tableau III-3	Masse effective pour les pérovskites inorganiques A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$) étudiées.	77

Introduction général

Introduction générale

Les pérovskites aux halogénures métalliques ont attiré l'attention de la recherche pour leurs applications prévues dans les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules solaires [1–3]. Pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique, le photovoltaïque (PV) offre une stratégie efficace et réalisable. Par exemple, si nous ne couvrons que 0,1 % de la surface totale de la Terre avec des panneaux solaires (PV) efficaces à 10 %, la lumière solaire disponible peut répondre aux besoins énergétiques actuels du monde [3,4]. À cet égard, les cellules solaires à base de silicium (Si), de séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et d'arséniure de gallium (GaAs) disponibles dans le commerce ont montré une efficacité photovoltaïque élevée [5,6].

Cependant, une capacité technologique croissante peut aider à faire plus des cellules photovoltaïques efficaces pour répondre à la demande énergétique croissante. Ces dernières années, les pérovskites aux halogénures de plomb (Pb) ont montré qu'elles dominaient le domaine du photovoltaïque [7-10].

Leurs principales caractéristiques comprennent une bande interdite accordable, un coefficient d'absorption optimal, une petite masse effective des porteurs de charge, une mobilité de charge élevée, une énergie de liaison d'exciton réduite, des longueurs de diffusion des porteurs de charge plus longues et une bonne tolérance aux défauts [11-14]. Malgré les progrès significatifs réalisés jusqu'à présent, l'application des absorbeurs de pérovskite à base de Pb pose de sérieux problèmes: la nature toxique du plomb, causant des problèmes environnementaux et sanitaires, et l'instabilité des pérovskites dans les milieux ambiants [5,8,15,16]. La situation a conduit les scientifiques des matériaux à trouver un substitut au Pb dans les pérovskites organiques et inorganiques avec des métaux non toxiques et bénins [17-18].

La formule stoechiométrique générale d'une pérovskite conventionnelle est ABX_3 , où X représente un anion halogénure (Cl, Br ou I), A est un monovalent et B est un cation métallique divalent [3]. La structure pérovskite comprend le réseau octaédrique

BX_6 , laissant des vides sur les sites de coordination 12 fois occupés par des cations de type A [19,20]. La structure cristalline formée par l'arrangement des octaèdres inorganiques 3D $[BX_6]$ reflète principalement le caractère optoélectronique exceptionnel des pérovskites aux halogénures de plomb, y compris le transport de charge isotrope et les faibles énergies de liaison [15]. La stabilité structurelle des pérovskites est expliquée en définissant le facteur de tolérance de Goldschmidt $t = [r_A + r_X] / [2 \sqrt{r_B + r_X}]$ où r_A , r_B et r_X représentent les rayons ioniques effectifs de A, B et X, respectivement [21]. Pour une structure pérovskite cubique idéale, t est considéré comme égal à 1. De même, un autre facteur responsable de la formabilité des matériaux pérovskites est le facteur octaédrique μ , qui est le rapport des rayons des cations du site B (r_B) aux anions du site X. (r_X) [22]. Les pérovskites avec $\mu > 0,414$ sont considérées comme une configuration stable [22,23]. Empiriquement, le facteur octaédrique définit la formation de l'amas octaédrique BX_6 , tandis que le facteur de tolérance signifie la formation ou le comportement de distorsion des pérovskites [21]. Comme les pérovskites simples, les pérovskites doubles ($A_2BB'X_6$) sont également fréquemment examinés pour les PV et d'autres applications en optoélectronique [20]. Des exemples prometteurs de la structure à double pérovskite (DP) sont $Cs_2AgBiCl_6$ [24] et $Cs_2AgBiBr_6$ [25], qui présentent une absorption de la lumière visible avec des durées de vie de recombinaison de porteurs plus longues. Les pérovskites doubles récemment découvertes ($A_2BB'X_6$ avec $B = Bi^{3+}, Sb^{3+}$; $B' = Ag, Au$ et Cu) offrent des opportunités pour leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques [26]. La création d'une vacance au site B dans les DP donne la vacance ordonnée des DP avec la formule générale A_2BX_6 . L' A_2BX_6 adopte la structure de type K^2PtCl_6 qui peut être caractérisée par le cluster octaédrique, c'est-à-dire $[BX_6]^{-2}$ équilibré par les cations sur le site A [27]. Dans la famille A_2BX_6 , Cs_2SnI_6 a été le composé le plus largement étudié pouvant être utilisé dans les cellules solaires à colorant comme matériau de transport de trous [28–30]. Selon Lee et al., l'efficacité de conversion de puissance (PCE) obtenue avec Cs_2SnI_6 est d'environ 8% [28].

Dans une autre étude, les composés Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont été explorés sous haute pression jusqu'à 20 GPa [31]. Pour Cs_2SnI_6 , la transformation de phase de $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ cubique (groupe d'espace) à monoclinique $\text{I}2/\text{m}$ a été observée à 3,3 Gpa, tandis que les composés restants conservaient leur phase à toutes les pressions. Chen et al. ont étudié une pérovskite à défaut à base de Ti (Cs_2TiBr_6) pour des applications photovoltaïques en utilisant une méthode facile à basse température [32]. Ils ont trouvé une bande interdite idéale (1,8 eV), des longueurs de diffusion de porteurs plus longues (> 100 nm) et un PCE de 3,3 % avec une grande stabilité. Dans une autre approche, Ju et al. ont exploré A_2TiX_6 (où $X = \text{I}, \text{Br}$ ou Cl , et $\text{A} = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ et In^+) et $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Br}_{6-x}$ expérimentalement et théoriquement [33]. Les auteurs ont rapporté que ces composés possèdent une bande interdite d'énergie accordable sur une plage de 1,38 à 1,78 eV, favorable aux PSC. Plus précisément, la bande interdite de 1,38 eV pour $\text{Cs}_2\text{TiI}_2\text{Br}_4$ et de 1,78 eV pour Cs_2TiBr_6 était idéale pour les photocellules à jonction simple et tandem, respectivement. De même, l'efficacité du transport des trous, les propriétés optiques et vibrationnelles des pérovskites Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont été caractérisées par le groupe Kanatzidis [34] et ont constaté que les composés sont stables dans l'air avec un PCE de 4,23 % pour Cs_2SnI_6 à Éclairage solaire 1.0.

De plus, la photoluminescence induite par l'impureté Bi -dopée dans la pérovskite halogénure Cs_2SnCl_6 a également été observée [35]. Par substitution hétérovalente de Sn^{4+} par Bi^{3+} , les auteurs ont constaté que la bande interdite se réduisait significativement de 3,9 à 3 eV avec l'émission d'une lumière d'un bleu très profond à 455 nm. Dans l'un de nos travaux récents, nous avons examiné la stabilité thermodynamique, les propriétés électroniques et optiques de $\text{Rb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$ pour des applications optoélectroniques potentielles [36]. Les composés, $\text{Rb}_2\text{Sn}_{0.75}\text{Te}_{0.25}\text{I}_6$ et $\text{Rb}_2\text{Sn}_{0.50}\text{Te}_{0.50}\text{I}_6$, possèdent une stabilité élevée, une bande interdite directe et une absorption lumineuse optimale, adaptés à une utilisation dans des cellules solaires à pérovskite. Dans un autre travail, nous avons exploré la structure électronique et les spectres optiques de A_2PdI_6 avec K, Rb, Cs comme cations du site A [37]. Nous avons

constaté que Rb_2PdI_6 satisfait la plupart des exigences PV en raison de leur absorption optique élevée et de leur énergie de bande interdite appropriée.

Pour mieux explorer la famille des pérovskites sans plomb pour les applications de cellules solaires, nous considérons Pd comme le choix le plus approprié comme notre cation B. Nous avons étudié la structure électronique, les caractéristiques optiques et les propriétés thermoélectriques de K_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 en utilisant un DFT basé technique. Nos calculs démontrent que les composés K_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 possèdent une bande interdite (E_g) optimale de 1,84 et 1,54 eV, un excellent coefficient d'absorption optique et un facteur de mérite optimal, ce qui en fait un matériau de choix pour une large gamme d'applications optoélectroniques et thermoélectriques. Nous présentons également la structure de bande étudiée par HSE, les propriétés optiques et thermoélectriques de Rb_2PdBr_6 pour une comparaison facile. Une analyse structurale détaillée de Rb_2PdBr_6 a été rapportée dans nos travaux déjà publiés [38].

Références

- [1] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskitesensitized solar cells, *Nature* 499 (7458) (2013) 316–319.
- [2] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science* 342 (6156) (2013) 341–344.
- [3] L.N. Quan, B.P. Rand, R.H. Friend, S.G. Mhaisalkar, T.-W. Lee, E.H. Sargent, Perovskites for next-generation optical sources, *Chem. Rev.* 119 (12) (2019) 7444–7477.
- [4] K. Yu, J. Chen, Enhancing solar cell efficiencies through 1-D nanostructures, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (1) (2009) 1–10.
- [5] T. Leijtens, G.E. Eperon, N.K. Noel, S.N. Habisreutinger, A. Petrozza, H.J. Snaith, Stability of metal halide perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.* 5 (20) (2015) 1500963.
- [6] NREL, Best Research-Cell Efficiencies (NREL, 2019), 2019. <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>> .
- [7] S.D. Stranks, H.J. Snaith, Metal-halide perovskites for photovoltaic and lightemitting devices, *Nat. Nanotechnol.* 10 (5) (2015) 391–402.
- [8] W. Zhang, G.E. Eperon, H.J. Snaith, Metal halide perovskites for energy applications, *Nat. Energy* 1 (6) (2016) 1–8.
- [9] B.R. Sutherland, E.H. Sargent, Perovskite photonic sources, *Nat. Photonics* 10 (5) (2016) 295.
- [10] J.S. Manser, J.A. Christians, P.V. Kamat, Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites, *Chem. Rev.* 116 (21) (2016) 12956–13008.
- [11] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Loëper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (6) (2014) 1035–1039.

- [12] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science* 338 (6107) (2012) 643–647.
- [13] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, Lead iodide perovskite sensitized allsolid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (1) (2012) 1–7.
- [14] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R.H. Friend, A.K. Cheetham, Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites, *Nat. Rev. Mater.* 2 (3) (2018) 1–18.
- [15] A. Jodlowski, D. Rodríguez-Padron, R. Luque, G. de Miguel, Alternative perovskites for photovoltaics, *Adv. Energy Mater.* 8 (21) (2018) 1703120.
- [16] Z. Song, A. Abate, S.C. Wathage, G.K. Liyanage, A.B. Phillips, U. Steiner, M. Graetzel, M.J. Heben, Perovskite solar cell stability in humid air: partially reversible phase transitions in the $\text{PbI}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{I-H}_2\text{O}$ system, *Adv. Energy Mater.* 6 (19) (2016) 1600846.
- [17] A. Swarnkar, V.K. Ravi, A. Nag, Beyond colloidal cesium lead halide perovskite nanocrystals: analogous metal halides and doping, *ACS Energy Lett.* 2 (5) (2017) 1089–1098.
- [18] B. Yang, Y.-J. Li, Y.-X. Tang, X. Mao, C. Luo, M.-S. Wang, W.-Q. Deng, K.-L. Han, Constructing sensitive and fast lead-free single-crystalline perovskite photodetectors, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (11) (2018) 3087–3092.
- [19] S. Saha, T. Sinha, A. Mookerjee, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 , *Phys. Rev. B* 62 (13) (2000) 8828.
- [20] H. Chen, S. Xiang, W. Li, H. Liu, L. Zhu, S. Yang, Inorganic perovskite solar cells: a rapidly growing field, *Sol. RRL* 2 (2) (2018) 1700188.
- [21] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L.H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, M. Asta, Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability, *Chem. Mater.* 29 (18) (2017) 7740–7749.
- [22] C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu, Formability of ABO_3 perovskites, *J. Alloy. Compd.* 372 (1–2) (2004) 40–48.

- [23] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX_3 (X= F, Cl, Br, I) halide perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 64 (6) (2008) 702–707.
- [24] L. Zhang, Y. Fang, L. Sui, J. Yan, K. Wang, K. Yuan, W.L. Mao, B. Zou, Tuning emission and electron–phonon coupling in lead-free halide double perovskite $Cs_2AgBiCl_6$ under pressure, *ACS Energy Lett.* 4 (12) (2019) 2975–2982.
- [25] L. Zhou, Y.F. Xu, B.X. Chen, D.B. Kuang, C.Y. Su, Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free $Cs_2AgBiBr_6$ perovskite nanocrystals, *Small* 14 (11) (2018) 1703762.
- [26] F. Giustino, H.J. Snaith, Toward lead-free perovskite solar cells, *ACS Energy Lett.* 1 (6) (2016) 1233–1240.
- [27] A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.M. Bordelon, E.M. Miller, D.O. Scanlon, J. R. Neilson, Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 , *J. Am. Chem. Soc.* 138 (27) (2016) 8453–8464.
- [28]] B. Lee, C.C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C.-Y. Yeh, T.J. Marks, M. G. Kanatzidis, R.P. Chang, Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs_2SnI_6 as a hole conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (43) (2014) 15379–15385.
- [29] X. Qiu, B. Cao, S. Yuan, X. Chen, Z. Qiu, Y. Jiang, Q. Ye, H. Wang, H. Zeng, J. Liu, From unstable $CsSnI_3$ to air-stable Cs_2SnI_6 : a lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 159 (2017) 227–234.
- [30] A.E. Maughan, A.M. Ganose, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, Perspectives and design principles of vacancy-ordered double perovskite halide semiconductors, *Chem. Mater.* 31 (4) (2019) 1184–1195.
- [31] G. Bounos, M. Karnachoriti, A.G. Kontos, C.C. Stoumpos, L. Tsetseris, A. Kaltzoglou, X. Guo, X. Lu, Y.S. Raptis, M.G. Kanatzidis, Defect perovskites under pressure: structural evolution of Cs_2SnX_6 (X= Cl, Br, I), *J. Phys. Chem. C* 122 (42) (2018) 24004–24013.
- [32] M. Chen, M.-G. Ju, A.D. Carl, Y. Zong, R.L. Grimm, J. Gu, X.C. Zeng, Y. Zhou, N. P. Padture, Cesium titanium (IV) bromide thin films based stable lead-free perovskite solar cells, *Joule* 2 (3) (2018) 558–570.

- [33] M.-G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, H.F. Garces, J. Dai, L. Ma, N.P. Padture, X.C. Zeng, Earth-abundant nontoxic titanium (IV)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgaps for photovoltaic applications, *ACS Energy Lett.* 3 (2) (2018) 297–304.
- [34] A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, A.G. Kontos, C.C. Stoumpos, D. Perganti, E. Siranidi, V. Raptis, K. Trohidou, V. Psycharis, M.G. Kanatzidis, Optical-vibrational properties of the Cs_2SnX_6 (X= Cl, Br, I) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 120 (22) (2016) 11777–11785.
- [35] Z. Tan, J. Li, C. Zhang, Z. Li, Q. Hu, Z. Xiao, T. Kamiya, H. Hosono, G. Niu, E. Lifshitz, Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping, *Adv. Funct. Mater.* 28 (29) (2018) 1801131.
- [36] M. Faizan, J. Xie, G. Murtaza, C. Echeverría-Arrondo, T. Alshahrani, K.C. Bhamu, A. Laref, I. Mora-Sero, S. Haidar Khan, A first-principles study of the stability, electronic structure, and optical properties of halide double perovskite $\text{Rb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$ for solar cell applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (8) (2021) 4646–4657.
- [37] M. Faizan, S.H. Khan, H. Khachai, T. Seddik, S.B. Omran, R. Khenata, J. Xie, M. M. AL-Anazy, Electronic, optical, and thermoelectric properties of perovskite variants A_2BX_6 : Insight and design via first-principles calculations, *Int. J. Energy Res.* 45 (3) (2021) 4495–4507.
- [38] M. Faizan, K. Bhamu, G. Murtaza, X. He, N. Kulhari, M.M. Alanazy, S.H. Khan, Electronic and optical properties of vacancy ordered double perovskites A_2BX_6 (A= Rb, Cs; B= Sn, Pd, Pt; and X= Cl, Br, I): a first principles study, *Sci. Rep.* 11 (1) (2021) 1–9.

Chapitre I

Généralité sur les Pérovskites et les Doubles Pérovskites

Chapitre I Généralité sur les Pérovskites et les Doubles Pérovskites

I. PRESENTATION GENERALE DE LA PEROVSKITE SIMPLE

Avant de parler des composés de structure pérovskite double, une compréhension de base de la structure pérovskite simple est essentielle. La pérovskite, à l'origine, est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 provenant des montagnes de l'Oural en Russie et décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Allemand Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe ; le comte LEV ALEKSEVICH von PEROVSKI . Le nom pérovskite s'est ensuite généralisé à toutes les structures cristallines de type ABO_3 dont l'arrangement atomique est similaire à celui de CaTiO_3 .



Figure 1.1: Pérovskites dans la nature.

Chapitre I Généralité sur les Pérovskites et les Doubles Pérovskites

II. Matériaux à structure pérovskites :

les pérovskites sont l'une des familles des oxydes mixtes, qui sont définies par des phases solides homogènes, comportant un nombreux type de cations métalliques de divers états d'oxydation. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner une structure cristallographique bien déterminée.

Les matériaux à structure pérovskite ont la formule générale ABX_3 . Typiquement, le site A est occupé par un ou plusieurs cations à haut rayon ionique (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) par rapport à ceux occupant des sites B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , etc.). Les anion X sont Habituellement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- . Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$...
- les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Ba_{1-x}C_{ax})(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes).

Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple, centrosymétrique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 .

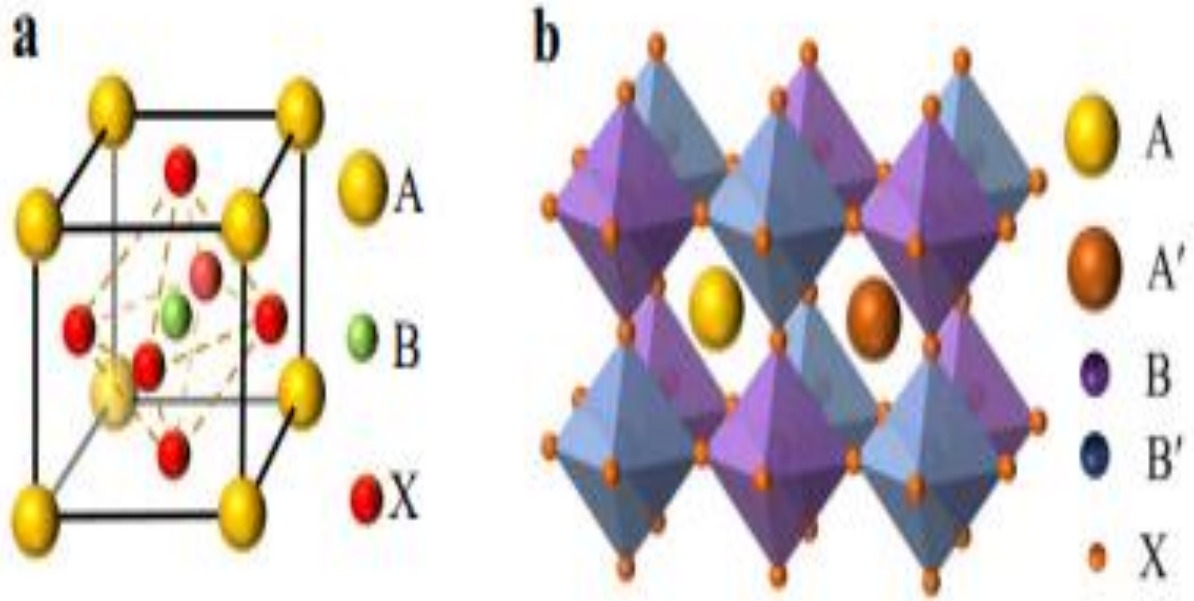


Figure .1.2 : Structures de différentes pérovskites : (a) pérovskite ABO_3 Idéale et (b) Double pérovskite $A_2(BB')O_6$.

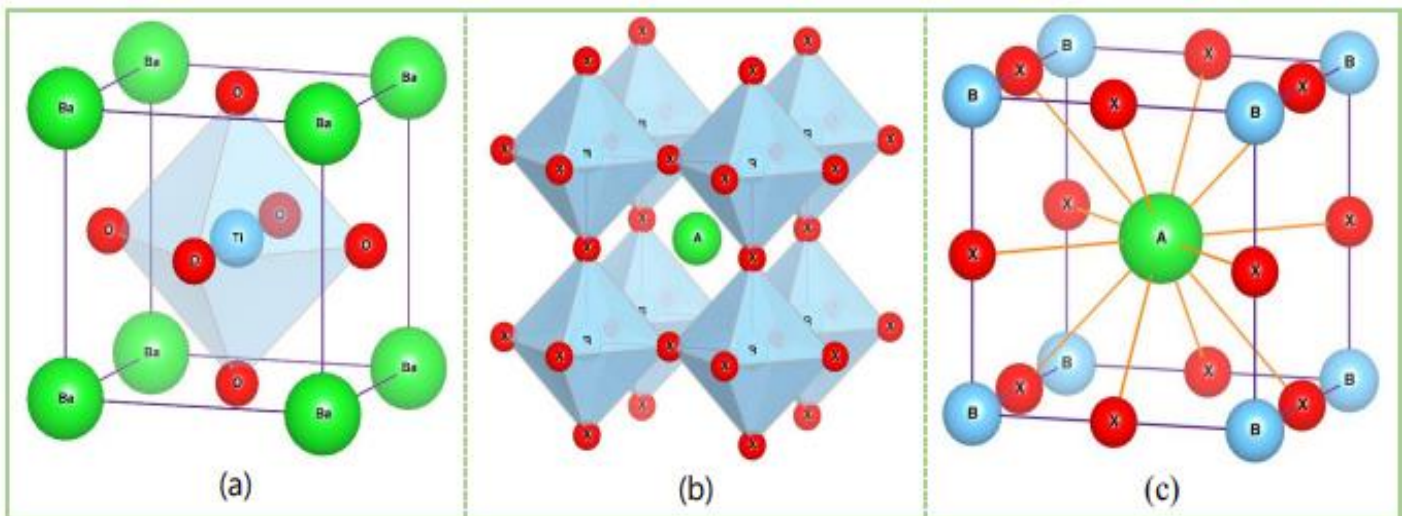


Figure I-3 : Structure d'une pérovskite idéale cubique ABO_3 vue de deux façons différentes : (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordination 12 du site A.

III. Structure double pérovskite :

Les oxydes pérovskites doubles ordonnées ont été proposés pour la première fois par WARD et LONGO en 1960. Ils sont composés de deux pérovskites simples (ABO_3) et ($A'B'O_3$) alternées sur les trois directions cristallographiques. Ils sont désignés par une formule générale ($AA'BB'O_6$) où A et A' peuvent être des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides, B et B' sont des métaux de transitions. Cette structure a été proposée pour la première fois par Longo and Ward en 1961. Elle est dérivée de la pérovskite ABO_3 lorsque la moitié de l'octaédrique BO_6 est remplacée par d'autres $B'O_6$ octaédriques appropriés aux cations B', où le cation A est généralement un gros cation à faible degré d'oxydation, B est un plus petit cation c'est un métal de transition ou un lanthanide.

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. En effet, dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

1. Ionicité des liaisons

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Chapitre I Généralité sur les Pérovskites et les Doubles Pérovskites

2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Pour une structure décrite sous la forme d'un empilement de sphères rigides et dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante :

$$\frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} = 1$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance 12) et B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène. Tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure. Goldschmidt a donc défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt, qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$:

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}$$

la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,10$ ce qui permet une grande variété de substitution sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés ayant cette structure. Selon la valeur de t, on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

Chapitre II

Méthodes de calculs

II.1 Introduction

Au début du XXème siècle, les lois de la mécanique classique ont atteint leurs limites quant à la description du comportement des particules microscopiques telles que les électrons, les noyaux ou les molécules, ce qui a donné naissance à l'ère de la mécanique quantique du fait que ses lois permettent de décrire les propriétés des particules microscopiques. Toutefois, il fallait mettre en place les formalismes mathématiques permettant de résoudre les équations de la mécanique quantique.

Dans ce chapitre, nous présentons les formalismes les plus utilisés :

- l'équation de Schrödinger et les approximations permettant de la résoudre
- la Théorie fonctionnelle de la densité « DFT » et les formalismes permettant le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation.
- Les méthodes de calcul des structures de bandes d'énergie.
- Code Wien2k.

II.2 Équation de Schrödinger

II.2.1 Origines de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [01], conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est l'équation fondamentale de la physique quantique, Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non-relativiste et effectue ainsi le même rôle que la relation principale de la dynamique en mécanique classique.

En 1924, il a été prouvé par l'expérience que la lumière présente une dualité onde-corpuscule par Louis de Broglie qui proposa de généraliser cette dualité à l'ensemble des particules connues, quoique cette hypothèse eût pour conséquence paradoxale que les électrons devaient pouvoir produire des interférences exactement comme la lumière, ce qui a été vérifié ultérieurement par l'expérience de Davisson-Germer (expériences menées entre 1923-1927).

Par ressemblance avec le photon, Louis de Broglie a associé à chaque particule libre d'énergie E et de quantité de mouvement p une fréquence ν et une longueur d'onde λ de manière à avoir les équations mises en place par Einstein en 1905 pour expliquer l'effet photoélectrique :

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = h\lambda \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

L'équation de Schrödinger est une équation d'onde qui généralise l'approche de Broglie ci-dessus présentée aux particules massives non-relativistes soumises à une force dérivant d'une énergie potentielle, dont l'énergie mécanique totale est classiquement :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II.2})$$

L'interprétation physique correcte de la fonction d'onde de Schrödinger a été donnée en 1926 par Max Born. Mais en raison du caractère probabiliste qu'elle a introduit, la mécanique ondulatoire de Schrödinger suscita originellement de la méfiance chez quelques physiciens de renom comme Albert Einstein, qui souligna par ses paroles «Dieu ne joue pas aux dés».

II.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger [02]

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.3) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (\text{II.3})$$

Où :

- \hat{H} est l'opérateur Hamilton,
- E l'énergie du système,
- Ψ la fonction d'onde totale du système.

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons et de M noyaux, l'opérateur Hamiltonien sera tel que :

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.4})$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \vec{\nabla}_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha i}|} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha\beta}|} \quad (\text{II.5})$$

Cet opérateur peut être décomposé en deux contributions :

- Contribution Cinétique

$$\begin{cases} T_{\text{ele}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 \rightarrow \text{Energie cinétique des electron} \\ T_{\text{noy}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \vec{\nabla}_{\alpha}^2 \rightarrow \text{Energie cinétique des noyaux} \end{cases}$$

• Contribution potentielle

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{ele-noy} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha i}|} \rightarrow \text{interaction attractive entre electron et noyau} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{dite stabilisante.} \\ V_{ele-ele} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \rightarrow \text{interaction electrostatique repulsive entre} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{les electrons.} \\ V_{noy-noy} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha\beta}|} \rightarrow \text{interaction entre noyau - noyau} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{dite destabilisante.} \end{array} \right.$$

L'équation principale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un dispositif à plusieurs noyaux et plusieurs électrons est :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \vec{\nabla}_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha i}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha\beta}|} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Dont :

- $x = (\vec{r}, \sigma)$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons.
- $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ la fonction d'onde électrons-noyaux.

La solution de l'équation (II.5) conduit à la résolution d'un problème à (N+n) corps. Il est hors de question de résoudre ce problème analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement que pour un nombre très limité de particules. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

II.3 Approximations fondamentales

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II.3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que la masse du noyau est nettement plus importante que celle des électrons (environ 1800 fois), ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Ainsi la vitesse des noyaux peut être négligée devant celles des électrons [3]. ($m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$; $m_e = 9,31 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$).

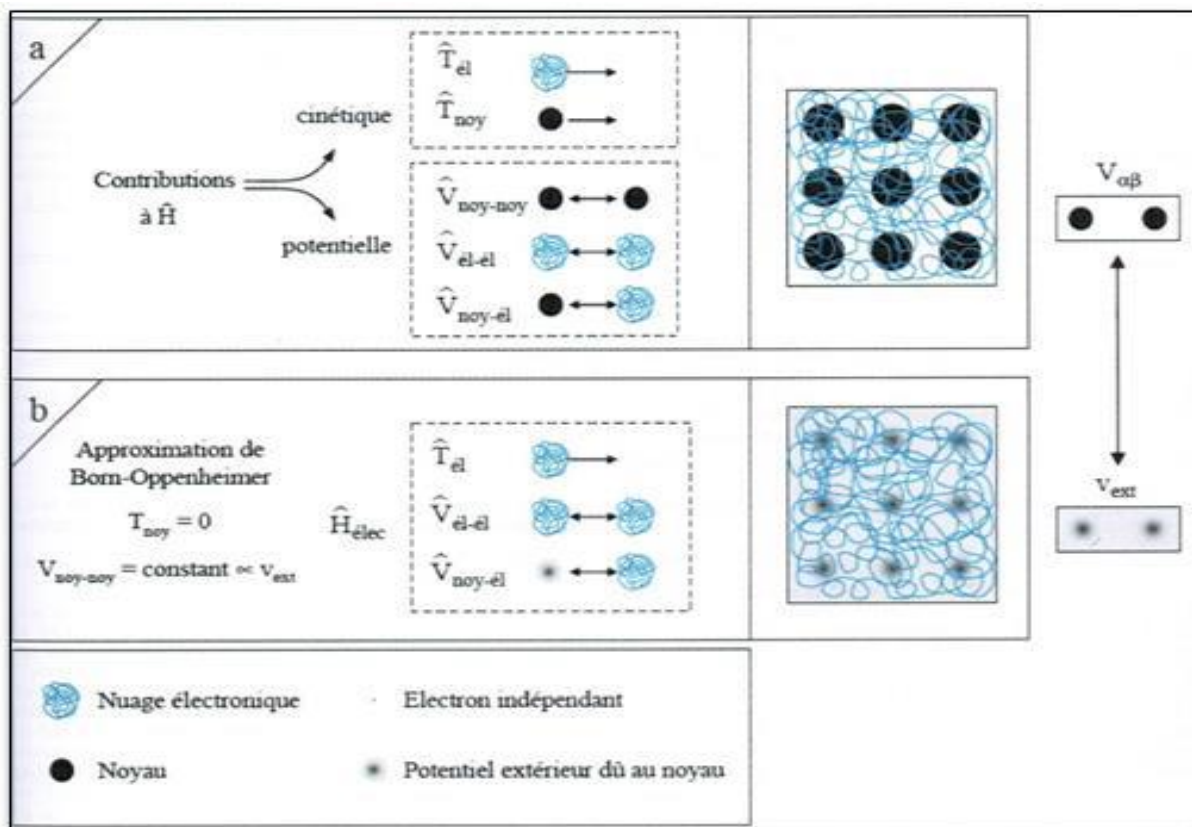


Figure II.1: Passage d'un problème à (n électrons + N noyaux) à celui à n électrons

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (II.5) peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N \quad (\text{II.7})$$

D'où H_e et H_N désignent les Hamiltoniens électroniques et nucléaires, respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{\alpha i}|} \quad (\text{II.8})$$

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \vec{\nabla}_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_{\alpha\beta}|} \quad (\text{II.9})$$

La masse μ du mobile fictif est :

$$\mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} = \frac{1}{m_e} \quad (\text{II.10})$$

L'énergie cinétique des noyaux est supposée nulle ($T_N = 0$) et l'énergie potentielle (V_{N-N}) devient une constante. L'équation de Schrödinger (II.6) se réduit à :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{\alpha i}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right] \Psi_e = H_e \Psi_e \quad (\text{II.11})$$

$$= E_e \Psi_e$$

II .3.2 a- Approximation de Hartree-Fock[03]

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \rightarrow H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{\alpha i}|}$$

$$\rightarrow \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^M U_{i,\alpha} + \sum_j U_{i,j} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.12})$$

Cette dernière équation ne peut, elle non plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule. Ainsi, si on suppose que les électrons

n'interagissent pas entre eux $U_{i,j}$ et l'équation précédente se décompose en un système de plusieurs équations. Le but est donc de trouver un moyen pour tenir compte des interactions entre les électrons. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ Self-consistent dit aussi auto-cohérent.

II.3.2 b- Idée de Hartree

L'approximation introduite par Hartree [04] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, ou chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). Donc l'électron est soumis à l'action du champ créé par tous les autres électrons et tous les noyaux du solide. L'énergie d'interaction de toutes les paires des électrons du cristal est :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i(r_i) = \sum_i^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i-r_j)} \quad (\text{II.13})$$

L'électron i influe sur le mouvement des autres électrons. Donc l'énergie $\Omega_i(r_i)$ de l'électron i dépend à la fois du mouvement de tous les autres électrons et de celui de l'électron i lui-même. Il résulte que le champ $\Omega_i(r_i)$, non seulement, détermine le mouvement de l'électron i mais en est aussi fonction ; ce qui conduit à l'appeler : champ self consistant.

Si on considère que la valeur de $\Omega_i(r_i)$ est connue l'équation (II.13) devient :

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^N + \sum_j^M U_{i,j} \right] \Psi_e = \left[\sum_i^N H_i \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.14})$$

L'Hamiltonien correspondant à l'électron i est alors :

$$\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) = H_i \quad (\text{II.15})$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis au champ produit par tous les autres électrons et $U_i(r_i)$ est son énergie potentielle dans le champ produit

par tous les autres électrons. Puisque l'Hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde électronique s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques de chaque électron et l'énergie du système est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \varphi_i(r_i) \text{ avec } E_e = \sum_i E_i \rightarrow H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.16})$$

Ainsi l'introduction de la notion du champ Self-consistent réduit par le problème pour les électrons multiple a celui pour l'électron unique.

L'équation de Schrödinger mono-électronique selon Hartree est définie finalement par :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_\alpha V(\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} \int \left| \varphi_j(\vec{r}_j) \right|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.17})$$

- $e \left| \varphi_j(\vec{r}_j) \right|^2$: représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnées r_j .
- $e \left| \varphi_j(\vec{r}_j) \right|^2 d\vec{r}_j$: représente l'élément la charge électrique qui détermine le potentiel au point r_j .

En intégrant sur toutes les coordonnées de l'électron j , on obtient l'énergie d'interaction de l'électron i avec l'électron j . Ainsi, il y a n équations intégrales différentielles à résoudre simultanément pour n orbitales selon les étapes suivantes :

- Estimation des orbitales initiales.
- Construction de tous les opérateurs Hamiltoniens.
- Trouver les solutions des équations pseudo-Schrödinger pour des particules indépendantes.
- Construire les opérateurs de Hartree, avec ce nouvel ensemble d'orbitales.
- Continuer les itérations jusqu'à atteindre la convergence du système.

Le principal défaut de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli [05] et donc du déterminant de Slater [06].

II .3.2 c-Formulation de l'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation introduit les effets quantiques désignés sous le nom d'échange alors la fonction d'onde Ψ s'écrit comme un déterminant de Slater [06]:

$$\Psi_{1,n}(X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(X_1) & \dots & \varphi_1(X_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(X_1) & \dots & \varphi_n(X_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.18})$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car Ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

L'équation (II.17) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree- Fock :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} V(\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = + \left[\sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_i(\vec{r}_i) - \left[\sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_j(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.19})$$

Dont:

- $\left[\sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right]$ est l'opérateur de Coulomb.

- $\left[\sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right]$ est l'opérateur d'échange.

Une fonction d'onde satisfaisant les conditions aux limites physiques doit s'annuler lorsque plusieurs particules occupent la même position. Il existe, en quelque sorte, autour de chaque particule un volume dans lequel la probabilité de trouver une particule est négligeable.

Deux causes physiques peuvent intervenir:

-La répulsion Coulombienne qui explique la formation du trou de coulomb.

-La répulsion de Pauli entre particules de spin parallèle responsable de la formation du trou de Fermi.

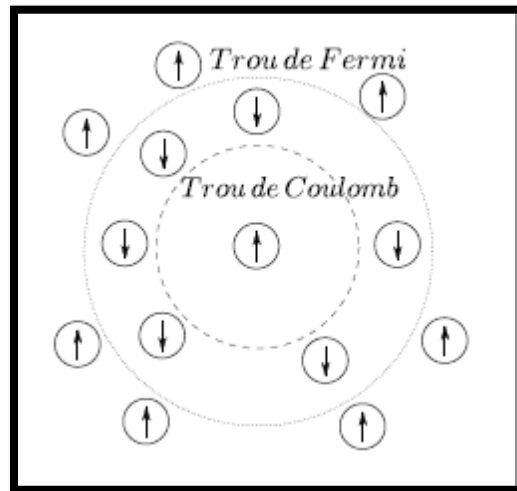


Figure II.2: Représentation schématique du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (Cercle externe) au voisinage d'un électron.

La méthode de Hartree Fock est une méthode à particules indépendantes ce qui veut dire que deux électrons de spins antiparallèles peuvent occuper simultanément la même position. Cela a pour conséquence d'augmenter la répulsion coulombienne électron-électron de manière non physique.

II .4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [07] et Fermi [08]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'un fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [09] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4.1 Approche de Thomas et Fermi

Dans le modèle de Thomas [07] et Fermi [08], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_x(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.20})$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}\rho(\vec{r}) = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{3/2} \int d\vec{r} \rho^{5/2}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.21})$$

Le premier représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électrique dans un potentiel électrostatique externe $V_{ext}(\vec{r})$. Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonction erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Cependant elle a le mérite d'avoir apportée une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn [09] :

II.4.2 a- Premier théorème de Hohenberg et Kohn : preuve que $E=E(\rho)$

Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ fixe complètement l'Hamiltonien H^{elec} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. On a donc deux façons d'envisager un système atomique :

- A travers les noyaux via le potentiel extérieur.
- A travers son nuage électronique via la densité électronique.

L'une semblant être l'image de l'autre donc il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités.

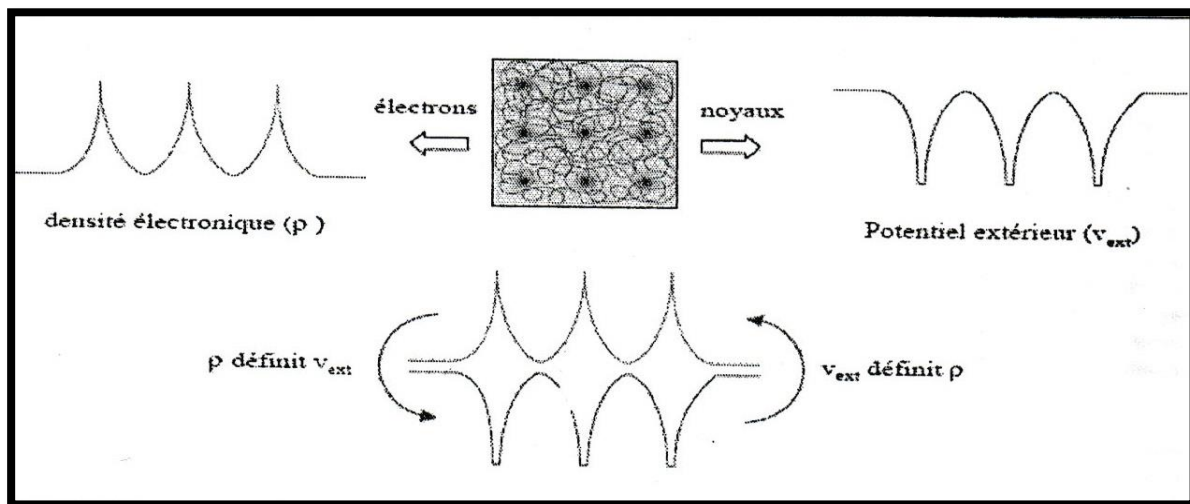


Figure II.3: Illustration du premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, donne une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond à un potentiel extérieur unique.

Le potentiel $V_{ext}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. La densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$:

$$E=E[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

En séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas, on obtient :

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] + T_{\text{noy-él}}[\rho(r)] \\ &= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

où :

$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn.

II.4.2 b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : principe variationnel

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons nous être sûre qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème, énoncé de la façon suivante :

Pour un potentiel extérieur V_{ext} , l'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires :

$$\rho_{\text{test}} \geq 0 \quad (\text{II.25})$$

$$\int \rho_{\text{test}}(r) dr = N(r) \quad (\text{II.26})$$

L'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$ est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{\text{fond}}]$.

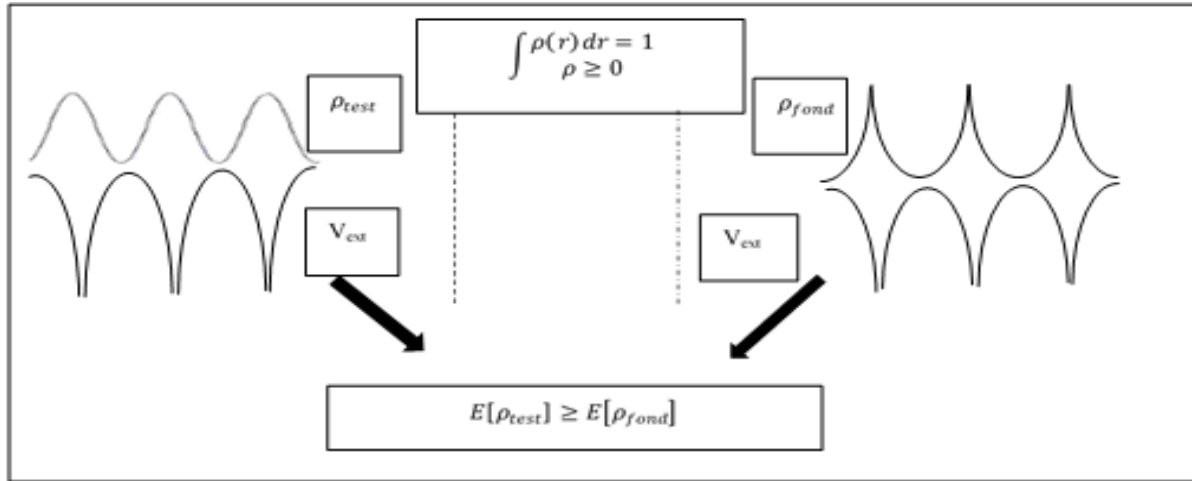


Figure II.4: Illustration du second théorème de Hohenberg et Kohn

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | \hat{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \Psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II.27})$$

II.4.3 Equations de Kohn-Sham [10] :

L'énergie totale d'un système de N électrons est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de la manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. Ceci on introduisant une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système, F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

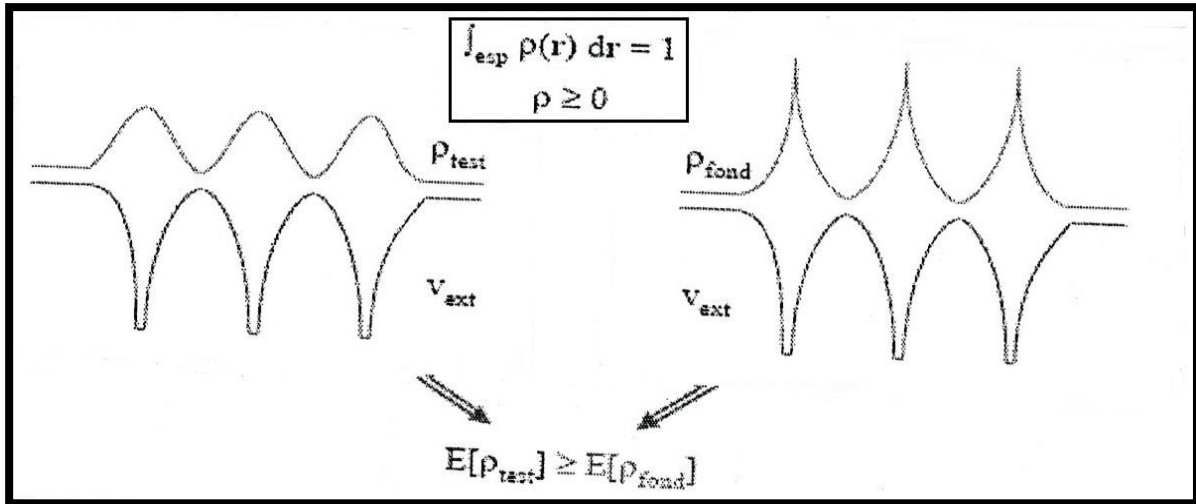


Figure II.5: Illustration du second théorème de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électron en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences illustrées sur le tableau II.1.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde (Ψ) à N électrons	N fonction (ϕ_i) d'onde à un « électron »
$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi ^2 d\mathbf{r} \dots d\mathbf{r}_N$	$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i ^2$
$T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$	$T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left -\frac{\nabla^2}{2} \right \phi_i \right\rangle$ $T_{\text{él}}^{\text{dep}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$
$V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$	$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})]$	$F_{\text{HK}} = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$
$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$	$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ $v^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$

Tableau II.1 : Comparaison entre un système d'e- en interaction dans un potentiel extérieur avec un système équivalent d'e- indépendant dans un potentiel effectif.

L'énergie cinétique ($T_{\text{él}}$) et l'énergie potentielle ($V_{\text{él-él}}$) des N électrons sont scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique comporte ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) qui provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergies cinétique et potentielle non-classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et de corrélation, E_{XC} . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{\text{XC}} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}} \quad (\text{II.28})$$

Kohn et Sham, à travers cette approche, ont transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit E_{xc} et ont réécrit le problème sous forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow V^{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC} \quad (\text{II.29})$$

- La deuxième utilise ce potentiel dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques pour obtenir les fonctions d'onde φ_i :

$$V^{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}[\rho(r)]\right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques φ_i :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.31})$$

Ces trois équations sont interdépendantes et doivent être résolues d'une manière auto-cohérente, car le potentiel V^{eff} qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Il est à souligner que les fonctions d'ondes φ_i ne sont pas les fonctions d'onde des électrons, mais des objets mathématiques sans lien direct avec la physique. Seule la densité calculée à partir de ces fonctions se rapproche de la vraie densité électronique.

II.5 Traitement de l'échange et de corrélation

Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle F_{HK} et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$.

Il est donc nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système. La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne du au respect du principe de Pauli, tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés.

II.5.1 L'approximation de la densité locale L(S)DA

Dans une densité électronique variant lentement, Kohn et Sham ont proposé un développement pour l'énergie d'échange et de corrélation de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int [\rho(r)]^2 dr \quad (\text{II.32})$$

Postulat de la LDA est le suivant :

-L'énergie d'échange et de corrélation correspondant à une densité $\rho(r)$ peut s'obtenir en divisant le système en volumes infinitésimaux.

-Chaque contribution d'un volume élémentaire à l'énergie d'échange et de corrélation est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un même volume constitué d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité que le système dans ce volume.

-Pour un gaz homogène la densité est égale à N/V , le nombre de particules sur le volume, qui est une constante.

-La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{homogene}[\rho(r)] = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{II.33})$$

Où :

- $\varepsilon_{xc} [\rho(r)]$ l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

- ε_x représente l'énergie d'échange.

- ε_c représente l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [7], Ceperly et Alder [11], Perdew et Zunger [12], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [13] et Perdew et Wang [14].

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.34})$$

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II.35})$$

La L(S)DA est une approximation pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules donc raccourcit les distances de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

II.5.2 Approximation LSDA+U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés

comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [15]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard [16, 17] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.36})$$

Où :

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{XC} , de la DFT.

n_i : Le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+ U , fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

II.5.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Afin de parvenir à combler les insuffisances citées ci-dessus pour la LDA et la LSDA et améliorer leurs résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA). En gardant la même expression de la LDA, cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} non plus comme une fonction uniquement de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient, donc elle dépend de la densité dans les volumes voisins afin de représenter les régions où les fluctuations sont importantes, de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho]=\int \rho(r)f[\rho(r),\nabla\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.37})$$

$f[\rho(r),\nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin équation (II.36) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}]=\int \rho(r)f[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow},\nabla\rho_{\uparrow},\nabla\rho_{\downarrow}]d^3r \quad (\text{II.38})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew *et al.* (1992) [18], et Perdew *et al.* (1996) [19]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [20] et Perdew [21].

II.5.4 Les fonctionnelles méta-GGA

Plus récemment, certains auteurs ont proposé d'aller plus loin que la simple correction de gradient. Cette génération de fonctionnelles porte le nom de fonctionnelles méta-GGA. Une première possibilité est de prendre en compte le Laplacien de la densité électronique. Δn constitue notamment la correction à la LDA prépondérante dans les régions où n est presque uniforme, comme par

exemple au milieu des liaisons interatomiques. La question de l'intérêt de cette extension est encore débattue. Jemmer et Knowles [22] rapportent de grandes instabilités numériques et en 1997 Neumann et Handy [23] concluent négativement. En 1998, Filatov et Thiel [24] affirment avoir réussi à construire une telle fonctionnelle et obtenir des résultats de qualité comparable à ceux fournis par les meilleures fonctionnelles GGA, au prix cependant d'un temps de calcul doublé.

Une autre extension, peut-être plus prometteuse celle-ci, semble être la prise en compte d'un terme d'énergie cinétique calculé à partir des orbitales de Kohn-Sham :

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\nabla \Phi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.39})$$

De nombreux efforts sont consacrés aujourd'hui à développer de telles fonctionnelles dépendant explicitement des orbitales, qui semblent ouvrir une piste intéressante [25,26].

II.5.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Pour déterminer la structure électronique d'un système, il faut résoudre d'abord l'équation de Kohn et Sham. Plusieurs approximations de différents potentiels d'échange et corrélation ont été présentés. La version la plus récente a été proposée par Becke et Johnson [27] qui a été publiée par Tran et Blaha en 2009 [28]. La version du potentiel mBJ (modified Becke Johnson Potentiel), dite aussi TB : Tran-Blaha[28] a été implémentée dans le code ab initio Wien2k. Tran et Blaha ont vérifié le potentiel d'échange et corrélation proposé par Becke et Johnson (BJ), ils ont découvert que le potentiel de corrélation LDA combiné au potentiel (BJ) donne des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'exprime par :

$$b_{\sigma} = \frac{\chi_{\sigma}^3 e^{-\chi_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \quad (\text{II.40})$$

Le potentiel de Beck-Rossel [29] est donné par :

$$V_{\sigma,\chi}^{mBJ}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left[1 - e^{\chi_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-\chi_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II.41})$$

Ce potentiel a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme χ_{σ} est calculé par $\rho_0(\mathbf{r})$, $\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, et $t_{\sigma}(\mathbf{r})$, et le terme b_{σ} est déterminé par la relation suivant :

$$V_{\sigma,\chi}^{mBJ}(\mathbf{r}) = c V_{\chi,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.42})$$

Où :

La densité des électrons est défini par : $\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{n_{\sigma}} |\varphi_{l,\sigma}|^2$ Et le

Et la densité de l'énergie cinétique est donné par : $T_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{\sigma}} \nabla\varphi_{l,\sigma} \nabla\varphi_{l,\sigma}$

paramètre c sera calculé de façon dépendant linéairement de la racine moyenne de la moyenne de $\nabla\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$ [30].

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.43})$$

V_{cell} : est le volume de la maille élémentaire ; α et β : sont des paramètres ajustable ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) ; Le coefficient c est nécessaire

pour le calcul des propriétés électroniques et la structure de bande. Il dépend de l'énergie du gap, c'est-à-dire si ce coefficient diminue, l'énergie du gap diminuera.

II.5.6 Les fonctionnels hybrides

Nous présentons dans ce paragraphe un autre type de fonctionnelles, les fonctionnels hybrides, qui connaissent déjà un succès remarquable. Leur recette, suggéré initialement par Becke [31], réside dans la prise en compte, dans E_{XC} , d'une fraction d'échange exact Hartree-Fock. La contribution d'échange s'avère en effet nettement plus importante en valeur absolue que celle des effets de corrélation : puisque l'on connaît l'expression exacte de l'énergie d'échange, il est tentant de l'utiliser pour la partie échange de $E_{xc}[n]$ à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connections adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0;1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (\text{II.44})$$

Où l'intégrande U_{ncl}^λ représente l'ensemble des contributions non classiques à l'énergie totale.

Notons que U_{ncl}^λ correspond à une énergie potentielle seulement, la partie cinétique de l'énergie d'échange-corrélation provenant de l'intégration sur λ .

II.6 Solution des équations de Kohn-Sham à une particule (Cycle auto-cohérent)

-La première étape consiste de façon générale en la superposition des densités atomiques (ρ^{at}) en vue de générer la densité de charge cristalline initiale

$$\rho^{at} = \rho^{crystal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (\text{II. 45})$$

-Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant (V_c)

$$\nabla^2 V_c = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II. 46})$$

-Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à V_{e1-e1}) et du potentiel nucléaire (V_{noy-e1}). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et de corrélation V_{xc} .

Le potentiel effectif V^{eff} et la densité électronique $\rho(r)$ sont utilisés afin de construire l'Hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham mono-électronique sont alors résolues afin d'accéder aux ε_i , φ_i . Une fois les fonctions d'ondes à un électron déterminées, une nouvelle densité électronique (ρ^{i+1}) est générée par la somme du module de leur carré sur l'ensemble des états occupés. Cette densité électronique de sortie (ρ^{i+1}) est "mélangée" à la densité de départ (ρ^i) et réintroduite dans le cycle jusqu'à l'obtention d'une densité de charge auto-cohérente. Le critère de convergence peut être la densité électronique, mais également l'énergie totale du système en vertu du principe variationnel.

Cette procédure est la méthode à champ auto-cohérent (SCF=Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

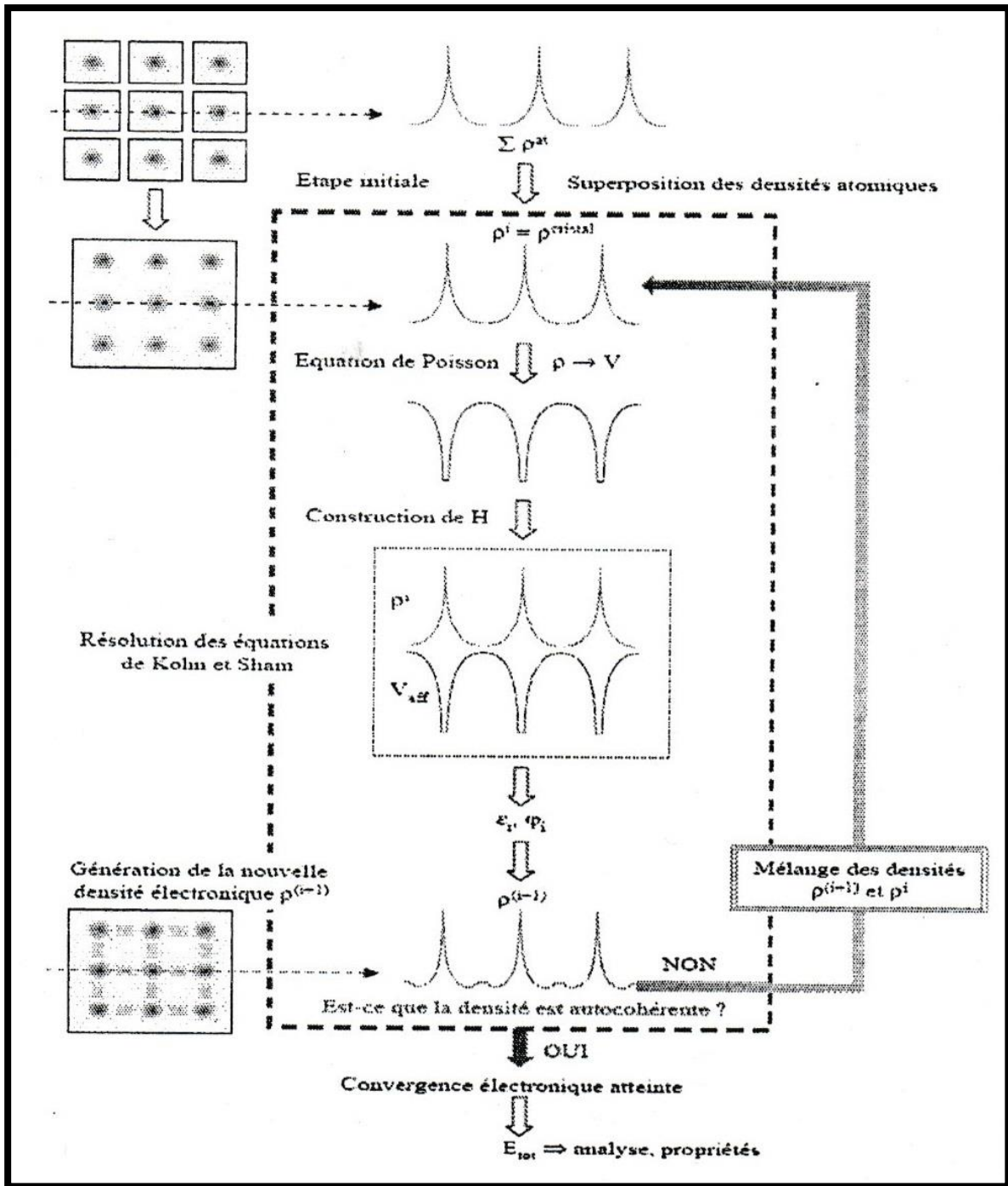


Figure II.6: Cycle auto-cohérent de la DFT

II.6.2 Les grands types de base :

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories, les bases empreintes de la chimie, ou de la physique et mixtes.

a- Base localisée autour d'un site atomique

C'est la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (gaussienne, orbitales de Slater...) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques).

b- Base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue physicien. Il convient de les mettre en équations et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch [32] :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r}) = u_j^k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II. 47})$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent.

c- Base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à l'interface entre les bases de la chimie et de la physique.

Ils sont suffisamment flexibles pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

Pour un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte : i-sa forte variation à proximité des noyaux.

ii-sa variation modérée entre les atomes.

Dans ce cas précis, il se conçoit aisément qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux.

II.6.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

a-Principe de la méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [33]. 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 considérés 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.8).

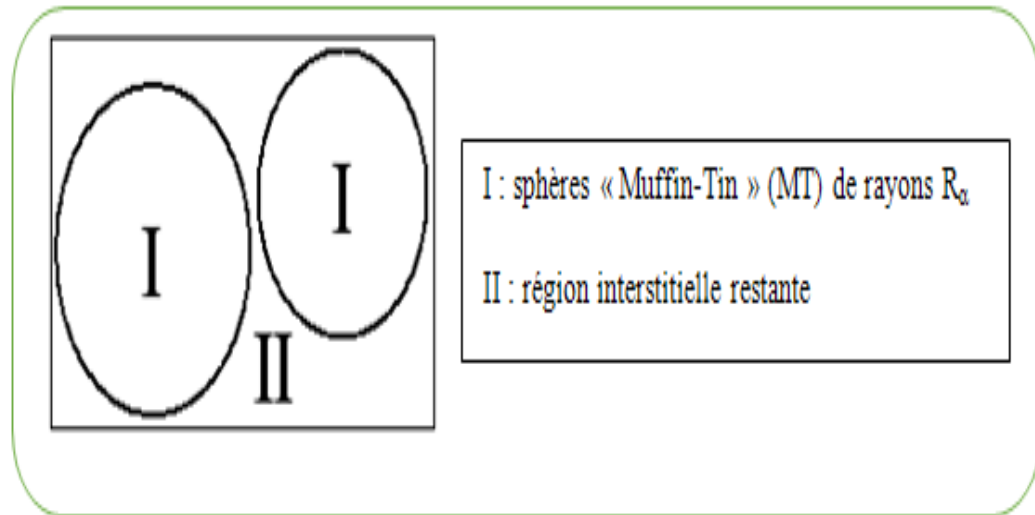


Figure II.7: Potentiel «Muffin-Tin»

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_I = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{-i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_S = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Où :

- R_α : rayons des sphères Muffin.
- Ω : volume de la cellule.
- A_{lm} : coefficients du développement en harmonique sphérique de $Y_{l,m}$.
- C_G : coefficients du développement en ondes planes,
- $\varphi(r)$: fonction d'onde.
- U_l^α fonction radiale.
- \vec{K} : vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB),
- \vec{G} : vecteur de réseau réciproque,
- r : positions à l'intérieur des sphères α et β .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 49})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [34] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 50})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II. 44) et en l'intégrant par parties.

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ 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 quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{g}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k}+\mathbf{g}) \quad (\text{II. 51})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnel de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

b-Limites de la méthode APW :

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.45). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [35] et par Andersen [36]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.6.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

a- Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (1.26) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 52})$$

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. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varphi_I = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{-i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_S = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 53})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes, uniquement dans les zones interstitielles, comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. 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

APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E,r) = U_l(E_l,r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E,r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 54})$$

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

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ 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 Kubler [36] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW, dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

b-Limites de la méthode LAPW

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence, nécessite un temps de calcul beaucoup plus élevé que dans la méthode standard. Singh [37,38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base, sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes. 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 FP-LAPW, 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 LAPWs 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 FP-LAPW.

II.6.5 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision, grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande,
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW, c'est-à-dire l'introduction de la dérivée de la fonction radiale assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnel, au contraire de l'APW, où le paramètre d'énergie est pri fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.6.6 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{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 l .

II.7 Le développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [30]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [37, 41] et les métaux de transition [42,43]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours, soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.7.1 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs

fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [44] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée, par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\varphi_m = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II. 55})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.7.2 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted *et al* [45] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et aura toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 56})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [37].

II.7.3 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [46] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles : ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 58})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 59})$$

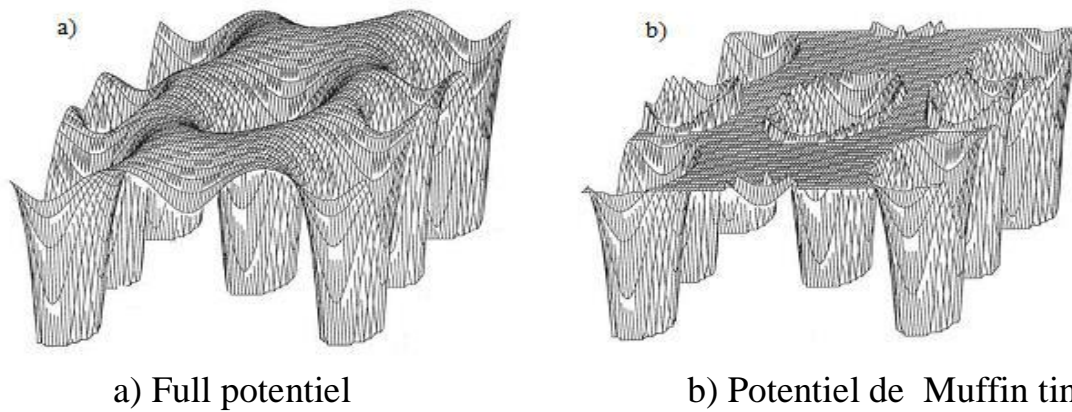


Figure II.8: Illustration du potentiel

II.8 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [47]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [48], les minéraux [48], les surfaces des métaux de transition [49], les oxydes non ferromagnétiques [50], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [51]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [52], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [53].

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure II.11. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou soit une architecture parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.8 a -L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à

l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi, comment les différentes orbitales atomiques sont traitées, dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.8.b -Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.8 c - Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées

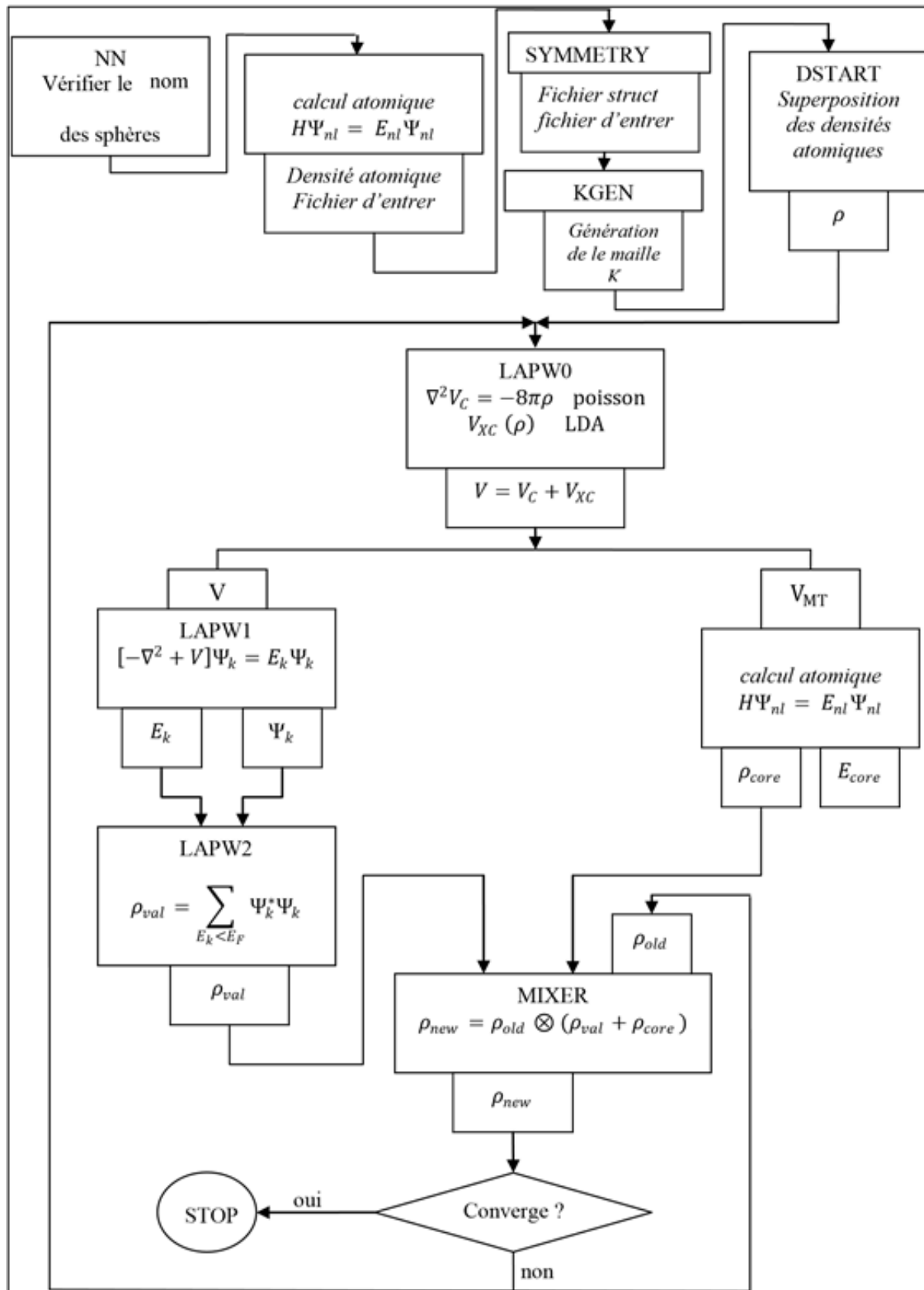


Figure II.9: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) [54].

Références

- [01] F. Heusler, Verh. DPG, 5, 219, (1903).
- [02] E. Schrödinger, «Mémoires sur la mécanique ondulatoire», Félix-Alcan, Paris, (1933).
- [03] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Phil. Soc. 24, 89, (1928).
- [04] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 and 62, 795, (1930).
- [05] R. Huebener, A. Mari, and J. Eisert, Phys. Rev. Lett. 110, 040401, (2013).
- [06] J. C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293, (1929).
- [07] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26, 376, (1930).
- [08] E. Fermi, Z. Phys. 48, 7 (1928).
- [09] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864, (1964).
- [10] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133, (1965).
- [11] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [13] L. Hedin, B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [14] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [15] E.H. Lieb, F.Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445, (1968).
- [16] D. Singh, L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method, second edition, Springer, (2006).
- [17] V. Antonov, B. Harmonénd, A. Yarekon, Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [18] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [19] J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).

- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800, (1986).
- [21] J.P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids, Academie Verlag, Berlin, 11,(1991).
- [22] P. Jemmer , P. Knowles. Phys. Rev. A 51, 3571, (1995).
- [23] R. Neumann, N. Handy. Chem. Phys. Lett. 266, 16, (1997).
- [24] M. Filatov, W. Thiel. Phys. Rev. A 57, 189, (1998).
- [25] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha. Phys. Rev. Lett 82, 2544, (1999). [26] S. Kurth, J. Perdew, P. Blaha. Int. J. Quantum Chem. 75, 889, (1999).
- [27] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [28] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [29] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinatespace model," Physical Review A, vol. 39, p. 3761, 1989.
- [30] A. Reuss , Z. Angew , Mater. Phys. 9 (1929) 49.
- [31] A. Becke. J. Chem. Phys. 98, 1372, (1993).
- [32] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555, (1928).
- [33] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, (1937).
- [34] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [35] D. D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).
- [36] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5, 661, (1979).
- [37] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388, (1991).
- [38] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451, (1991).
- [39] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694, (1984).
- [40] J. Petru, L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62, (1985).
- [41] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671, (1987).

- [42] S. Goedecker , K. Maschke, Phys. Rev. B. 42,8858, (1990).
- [43] D. J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B. 43,1441, (1991).
- [44] D. J. Singh, K Schwarz, P. Blaha, Phys. Rev. B. 46,5849, (1992).
- [45] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Comm. 114,15, (2000).
- [46] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662, (1979).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [48] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B. 42,2051, (1990).
- [49] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist. 81, 545, (1996). [50] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.74, 1387, (1995).
- [51] X.G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038, (1998).
- [52] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett.75,3545, (1995).
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, Computer Code WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Les pérovskites ont reçu une attention considérable dans les études théoriques, vu leurs applications dans plusieurs domaines, ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour l'électronique moderne et les applications thermoélectriques à la fois. Notre travail est basé sur des calculs ab-initio, des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés $A_2\text{PdBr}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) par la méthode ab-initio.

III.2 Détails de calcul

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus à l'aide du Code de calcul Wien2k [39], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [40,41]. Nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour relaxer et optimiser la structure géométrique donnée par minimisation de l'énergie totale [42]. Les calculs de structure électronique ont ensuite été effectués en utilisant la méthode du plein potentiel implémentée dans le code Wien2k. Pour des calculs précis de la bande interdite et des propriétés optiques, nous avons utilisé le potentiel de Becke Johnson (mBJ) modifié par Tran et Blaha [43] et la fonctionnelle hybride due à Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [44,45]. Les propriétés thermoélectriques ont été simulées à l'aide du formalisme de transport de Boltzmann intégré dans le code BoltzTrap [46]. Les données calculées par DFT ont été utilisées comme données d'entrée dans le BoltzTraP pour étudier les propriétés de transport.

Dans le schéma à plein potentiel, la cellule unitaire cristalline est divisée en régions interstitielles et muffin-tin. Dans la région des moules à muffins, la fonction d'onde est développée en harmoniques sphériques. Dans la région interstitielle, il se dilate sous forme d'ondes planes. Nous avons séparé les états centraux des états de valence en utilisant une énergie de coupure de $-7,0$ Ryd alors qu'un maillage dense de 1000-k points a été utilisé pour la première

intégration de la zone de Brillouin avec le $\text{RMT} \times k_{\text{max}} = 8$. Tout au long des calculs, nous avons utilisé $G_{\text{max}} = 12 \text{ a.u.}^{-1}$ et l'expansion maximale de la fonction d'onde (l_{max}) est portée à 12. La structure a été entièrement relâchée et considérée comme convergée lorsque la force atomique et la charge sur chaque atome atteignent 10^{-5} Ryd/Bohr et $0,0001 |e|$. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées en fonction de la concentration des porteurs de charge dans la plage optimale de $1,0 \times 10^{18}$ à $1,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, à trois températures typiques (300 K, 600 K et 900 K). Nous avons utilisé un maillage non décalé de 100 000 points k pour le premier échantillonnage de la zone de Brillouin dans les calculs thermoélectriques. Tous les calculs ont été effectués de manière relativiste sans inclure l'effet de couplage spin-orbite.

III.3 Propriétés structurales

III.3.1 Structures cristallines des composés

Les composés A_2PdBr_6 ($\text{A} = \text{K}$ et Cs) se sont avérés cristalliser dans la structure FCC avec le groupe d'espace n° 225 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). La structure cristalline de la pérovskite A_2PdBr_6 est présentée à la Fig. 1. Les données d'optimisation du volume ont été introduites dans l'équation d'état de Murnaghan [47] pour obtenir les propriétés de l'état fondamental (constantes de réseau a , volume optimisé V , longueur de liaison, module de masse B , et sa dérivée du premier ordre, B'). Nos paramètres structurels calculés sont répertoriés dans le tableau 1 et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles. La longueur de cellule unitaire est légèrement plus grande que celle des études précédentes pour les composés Cs_2PdBr_6 [48,49], ce qui peut être attribué à l'utilisation de l'approximation PBE-GGA, qui est connu pour surestimer généralement la constante de réseau. De plus, on peut voir dans le tableau 1 que la longueur de cellule (a) de A_2PdBr_6 montre une tendance croissante : $a(\text{K}_2\text{PdBr}_6) < a(\text{Cs}_2\text{PdBr}_6)$ à l'unisson avec les rayons atomiques de A, suggérant que la constante de réseau est proportionnelle à la taille d'A.

Les valeurs du module de masse B augmentent : $B(\text{K}_2\text{PdBr}_6) > B(\text{Cs}_2\text{PdBr}_6)$. C'est-à-dire que B montre une relation inverse à a , en accord avec la définition du module de compressibilité, c'est-à-dire $B \propto V^{-10}$. De plus, nous avons calculé la longueur de la liaison, A-Br ($A = \text{K}$ et Cs), A-Pd et Pd-Br, pour une meilleure description de la structure cristalline. La longueur de liaison donnée dans le tableau 1 montre une tendance croissante en faisant varier le cation A de K à Cs . Cette différence dans la longueur de liaison calculée est probablement due à la différence d'électronégativité ainsi qu'à la taille des atomes Cs et K .

Compounds	a(Å)	B(Gpa)	V (Å ³)	B'	t	Bond length (Å)		
						K/Cs-Br	K/Cs-Pd	Pd-Br
K_2PdBr_6	10.73	27.09	1235.38	4.77	0.99	3.772	4.614	2.494
Cs_2PdBr_6	10.84	26.04	1273.76	5.28	1.05	3.837	4.695	2.537
Other works	10.56[48] 10.62 [49]		1198.18[49]					

Tableau- III,1 : La constante de réseau, le module de masse, le volume, la dérivée de pression du module de masse, le facteur de tolérance et la longueur de liaison de K_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 calculés selon le PBE-GGA.

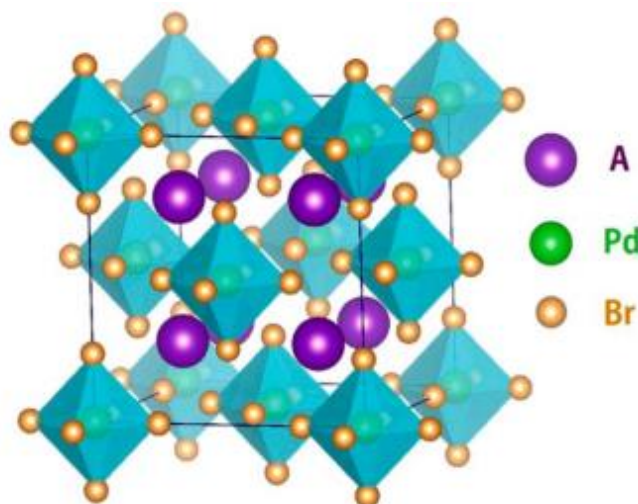


Figure. III 1. L'illustration schématique de la pérovskite A_2PdBr_6 ($A = \text{K}$ et Cs).

III.3.2 Stabilité des pérovskites A_2PdBr_6

Afin d'analyser la stabilité dynamique des composés étudiés, nous avons calculé leurs diagrammes de dispersion de phonons, le long de certaines des lignes de haute symétrie de leurs zones de Brillouin correspondantes, en utilisant la méthode de réponse linéaire dans le cadre de la théorie des perturbations fonctionnelles de densité (DFPT), telle qu'implémentée dans le code CASTEP. [50]. Les spectres de dispersion des phonons calculés sont affichés sur la Fig. 2. Le spectre ne montre aucun mode de phonon imaginaire dans toute la zone de Brillouin (c'est-à-dire que toutes les fréquences sont positives) dans le diagramme de dispersion des phonons, confirmant la stabilité dynamique de Cs_2PdBr_6 et Rb_2PdBr_6 (Fig. 2a et b). De plus, la présence des modes doux (fréquences négatives) dans les diagrammes de dispersion des phonons (illustrés à la Fig. 2c) indique l'instabilité dynamique de K_2PdBr_6 pour ces modes vibrationnels. Cependant, des études antérieures [51, 52] ont suggérées que les fréquences imaginaires disparaissent lorsque l'interaction phonon-phonon à 300 K est considérée. Les modes doux des phonons pourraient induire une transition de phase structurelle (déclencher une instabilité structurelle) [53–56]. Par conséquent, la présence de modes mous, indique que le composé étudié pourrait subir une transition de phase structurelle vers une structure d'énergie inférieure pour ces modes (instabilité dynamique), mais n'indique pas l'impossibilité de la synthèse du composé.

Nous avons également effectué la simulation de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) pour vérifier la stabilité thermodynamique des composés considérés en utilisant l'ensemble canonique NVT avec un modèle de thermostat Nosé [57]. Au-delà de l'énergétique et de la dynamique, nous avons effectué les simulations AIMD à 300 K jusqu'à 5 ps pour vérifier sa stabilité thermodynamique, présentée à la Fig. 3. Sur la base de ces analyses, nous pouvons en déduire que Cs_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et K_2PdBr_6 sont thermodynamiquement

stables même à température ambiante. Les composés proposés peuvent donc être synthétisés dans des conditions expérimentales appropriées.

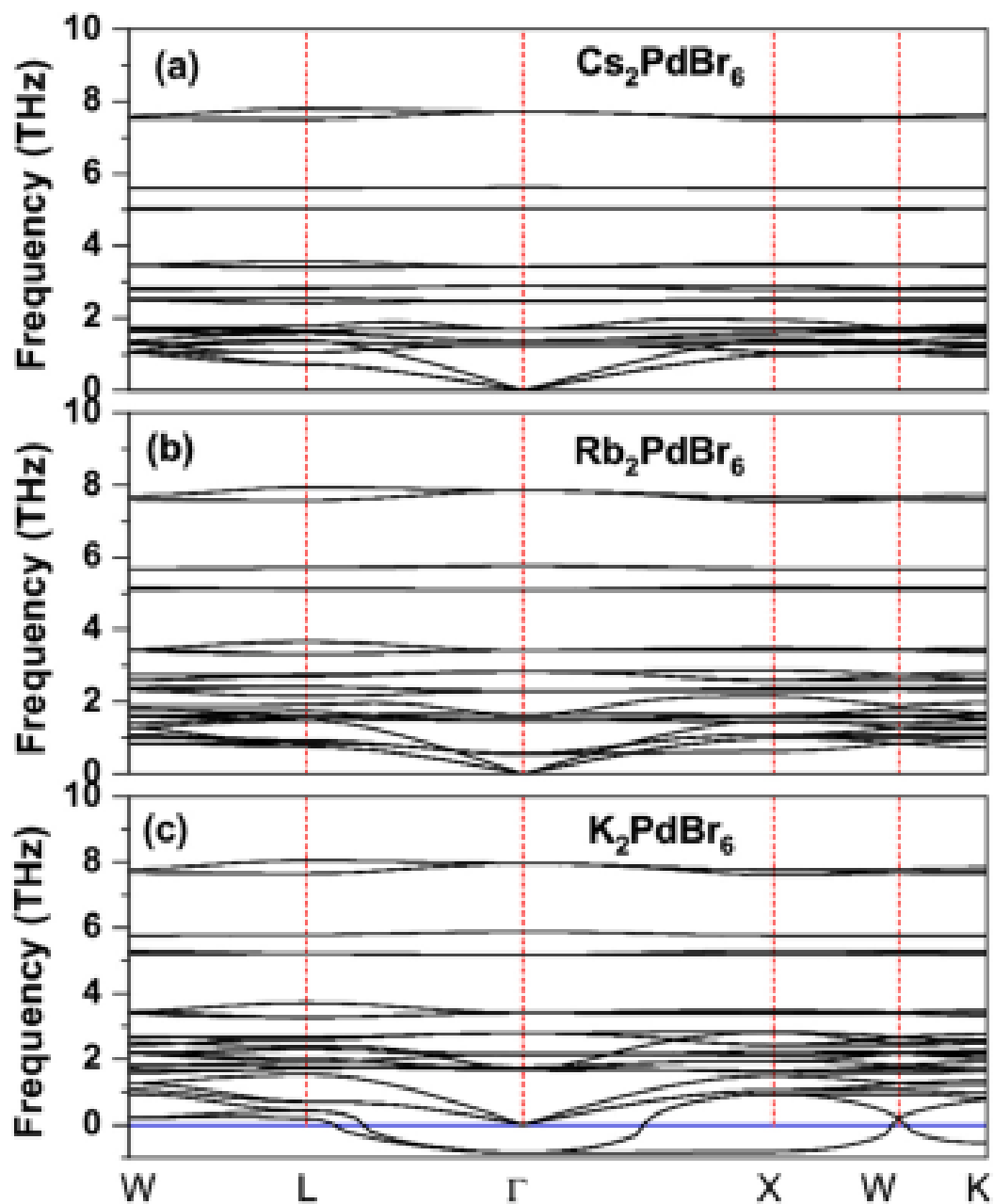


Figure. III 2. Les courbes de dispersion des phonons calculées pour Cs_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et K_2PdBr_6 .

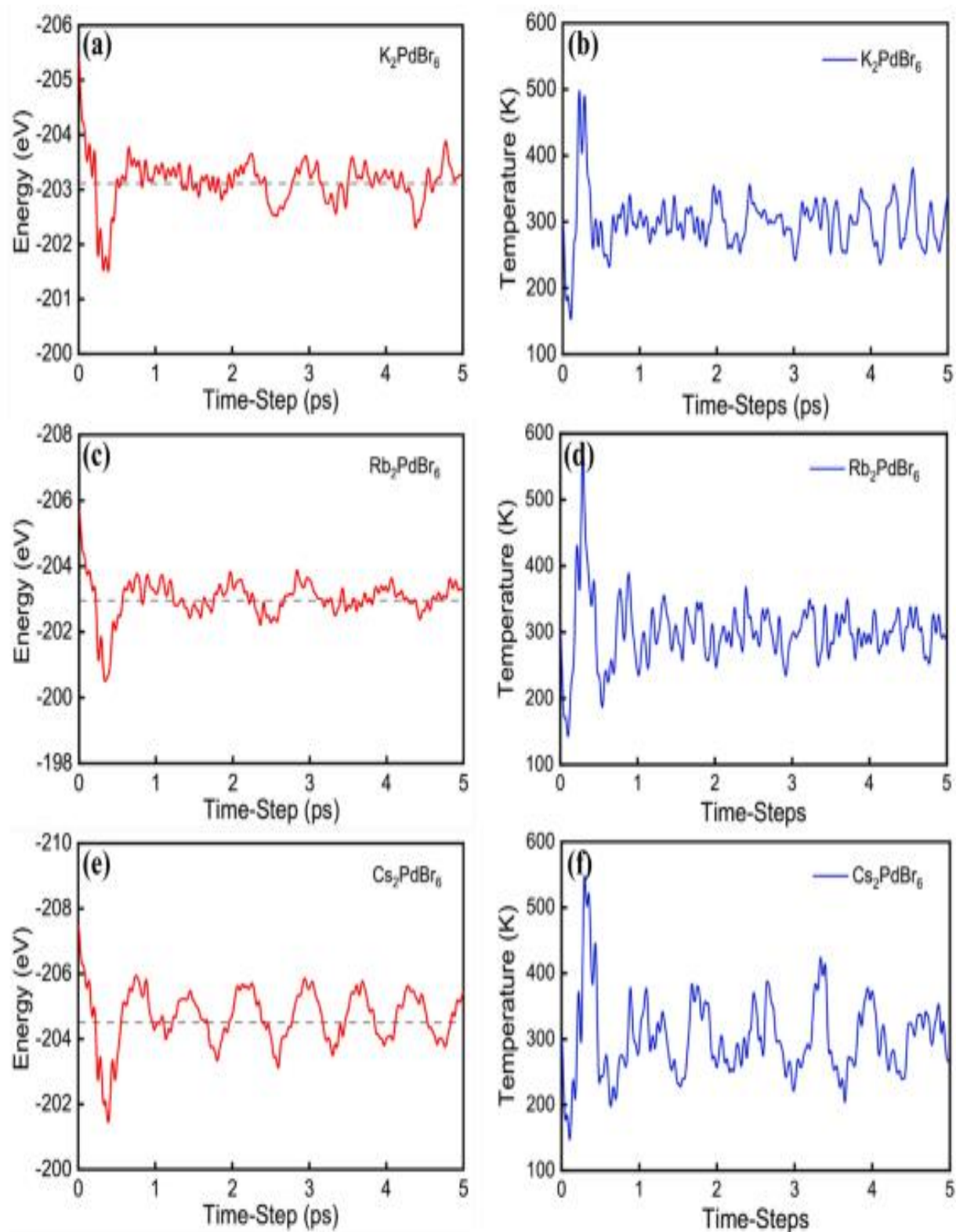


Figure.III 3. L'évolution de l'énergie totale (a, c, e) et de la température (b, d, f) pour A_2PdBr_6 , respectivement. L'énergie totale est obtenue avec la simulation AIMD pour 300 K et jusqu'à 5ps.

III.3 Propriétés électroniques

III.3.1 Structures de bandes électroniques:

Une connaissance approfondie des propriétés électroniques est essentielle pour évaluer de nouveaux matériaux pour des applications potentielles dans les dispositifs d'énergie optoélectroniques. La structure électronique a été étudiée en utilisant le mBJ basé sur DFT et les fonctionnelles hybrides HSE [58,59]. Nous avons utilisé PBE-GGA pour comparer la bande interdite avec celles obtenues par des fonctionnelles hybrides. La figure 4 montre les tracés de la structure de bande de $A_2\text{PdBr}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) obtenus par mBJ et le HSE fonctionnel hybride le long des lignes à symétrie élevée de la zone de Brillouin (BZ). Les tracés de la structure de bande montrent les maxima de la bande de valence à Γ et les minima de la bande de conduction au point de symétrie X, montrant une bande interdite indirecte. Le caractère indirect de la bande interdite est cohérent avec d'autres membres de poste vacant des pérovskites doubles [21,33]. La bande interdite est présentée dans le tableau 2, en comparaison avec les résultats publiés. La bande interdite indirecte fondamentale est de 1,84 eV pour K_2PdBr_6 , 1,53 eV pour Rb_2PdBr_6 et 1,54 eV pour Cs_2PdBr_6 sur la base de la fonctionnelle HSE. La bande interdite calculée de Cs_2PdBr_6 est cohérente avec les résultats publiés rapportés ailleurs [48,49]. La bande interdite de Cs_2PdBr_6 (1,54 eV) et Rb_2PdBr_6 (1,53 eV) se situe dans la plage optimale (0,90–1,60 eV), adaptée aux applications potentielles dans les PSC à simple jonction. Pendant ce temps, la bande interdite de K_2PdBr_6 (1,84 eV) est comparable à celle de Cs_2TiBr_6 et semble appropriée, pour les cellules supérieures, dans les dispositifs en tandem [33]. Pour tous les systèmes, le sommet de la bande de valence au point Γ montre une certaine nature plate, suggérant une masse effective élevée de trous qui indique en outre une grande puissance thermoélectrique [37]. D'autre part, la présence de bandes dispersives au minimum de la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi

suggère une mobilité élevée des porteurs de charge et une meilleure conductivité électrique [60,61].

Compound	PBE	mBJ	HSE06		Other works
			Gap indirect	Gap direct	
K ₂ PdBr ₆	0.63	1.35	1.84	1.86	-
Rb ₂ PdBr ₆	0.59	1.29	1.53	1.54	-
Cs ₂ PdBr ₆	0.60	1.27	1.54	1.56	1.22 [48], 1.56 [49], 1.60 [49]

Tableau- III,2 : Bande interdite des pérovskites A₂PdBr₆ (A = K, Cs, Rb) calculée avec les méthodes PBE, mBJ et HSE06.

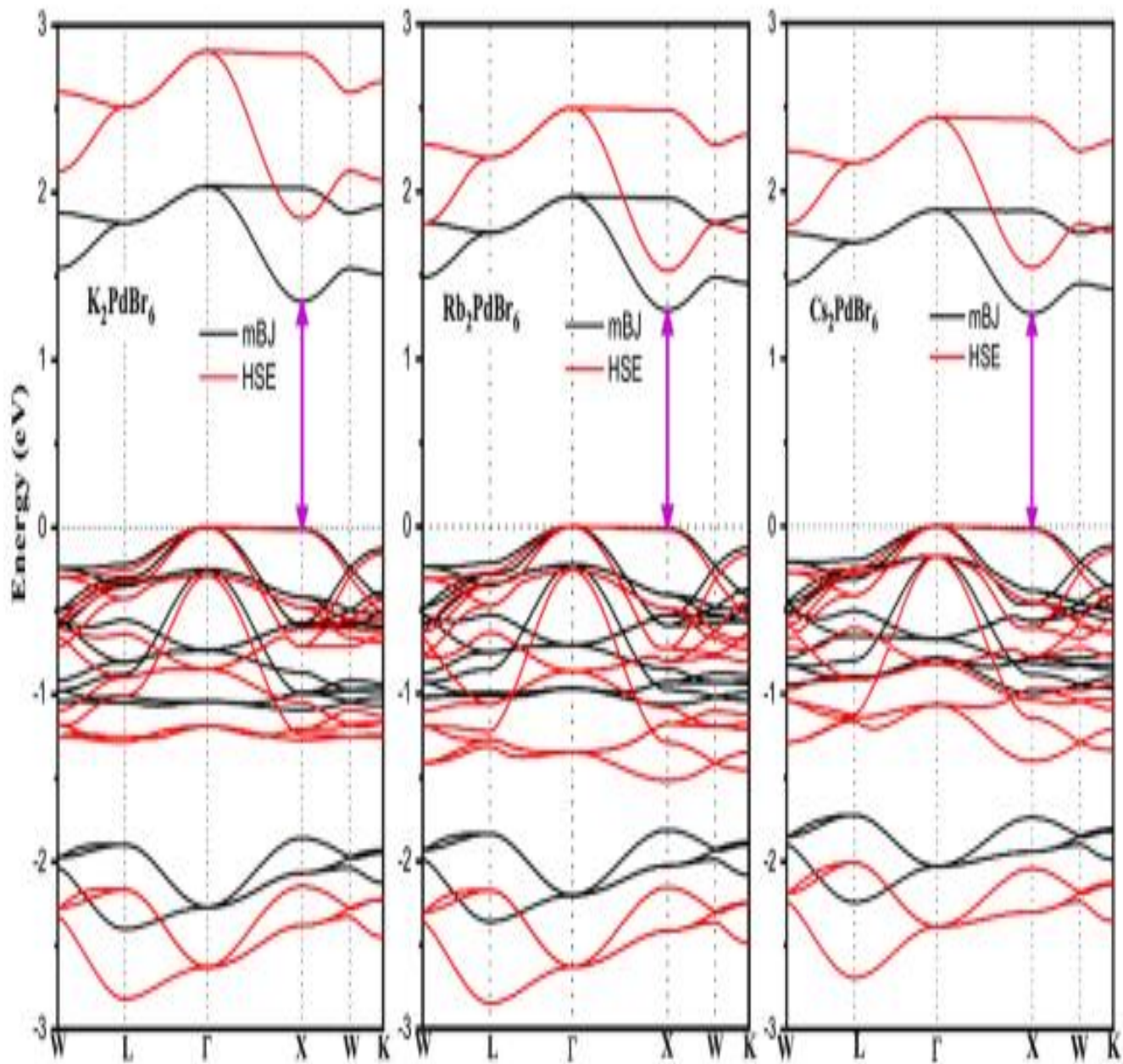


Figure. III.4 La structure de bande de K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 en utilisant les approximations mBJ et HSE06.

III.3.2 Densité d'états électroniques

Pour mieux comprendre la nature électronique de A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$), la densité d'états totale et partielle (DOS) ont été étudiée en utilisant le HSE fonctionnel hybride. La figure 5 (a – c) montre la DOS calculée pour ces composés. Les graphiques DOS révèlent que la bande de valence de A_2PdBr_6 est formée en raison de la contribution principale des orbitales Br-4p tandis que les contributions des autres atomes tels que A (K, Rb, Cs) et Pd sont négligeables. La bande de conduction de A_2PdBr_6 provient des états hybrides des orbitales Pd-4d et Br-4p. D'après la structure de bande électronique de A_2PdBr_6 (Fig. 5), nous voyons qu'il existe deux bandes électroniques dans la région de la bande de valence près du niveau de Fermi au point Γ de haute symétrie. Une bande semble faiblement dispersive montrant une nature approximativement plate et l'autre est fortement dispersée formant les bandes claires. La bande avec moins de dispersion (la bande plate) montre l'existence de bandes plus lourdes près du point Γ et entraîne donc un coefficient Seebeck élevé [62,63]. La bande à forte dispersion (les bandes les plus raides) indique une petite masse effective pour les trous légers. La combinaison de bandes lourdes et légères améliore encore les propriétés thermoélectriques [60,62].

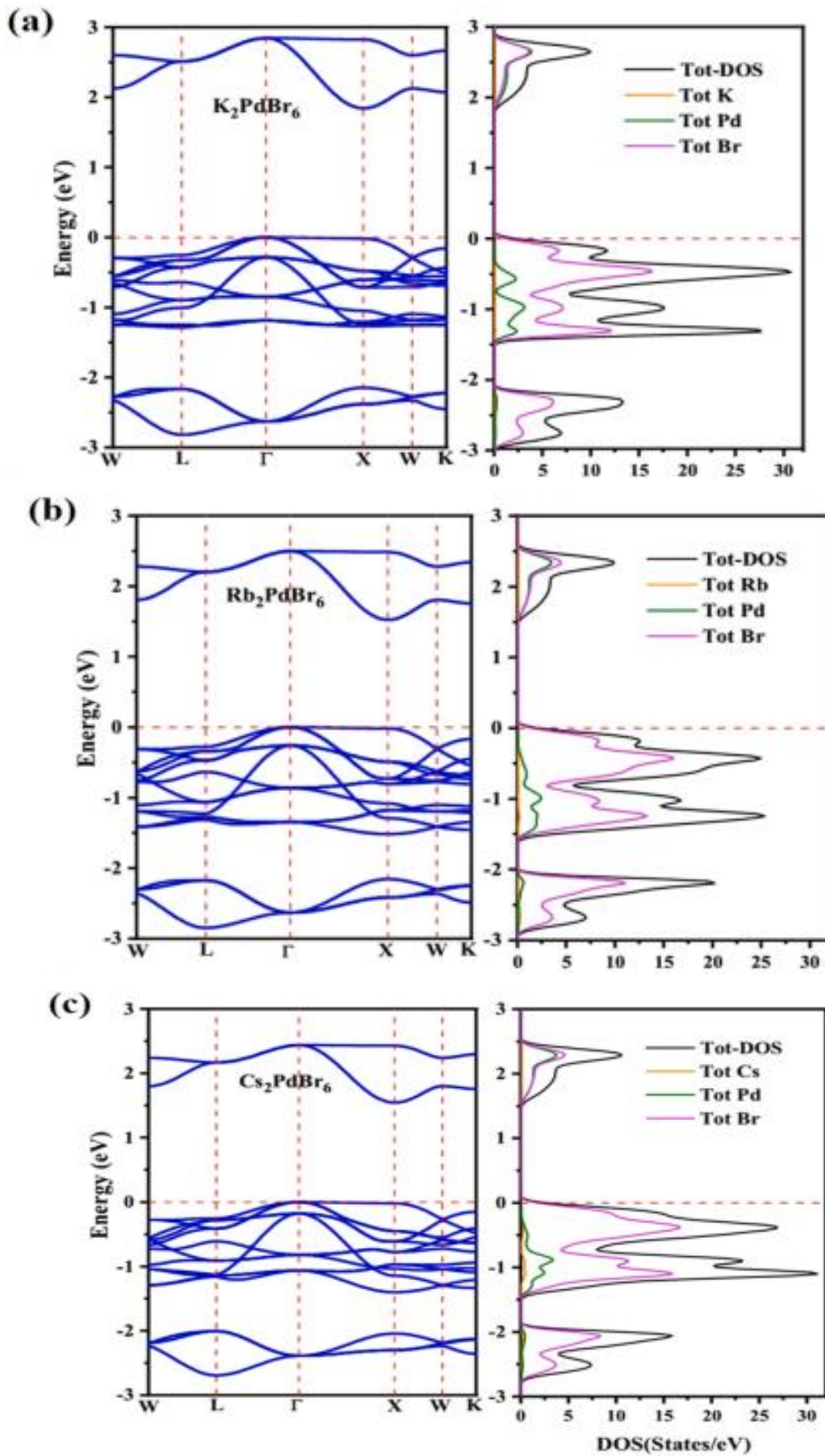


Figure III 5 : La structure de bande et la densité des états de (a) K_2PdBr_6 , (b) Rb_2PdBr_6 et (c) Cs_2PdBr_6 avec la fonction HSE.

III.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques, telles qu'une grande constante diélectrique et une forte absorption optique, sont essentielles pour de meilleures performances d'une cellule solaire. Nous avons évalué les constantes diélectriques, les coefficients d'absorption, la masse effective, l'indice de réfraction et la réflectivité, en gardant à l'esprit les exigences des applications de cellules solaires. La fonction diélectrique de tout matériau est représentée comme une somme algébrique des parties réelle, $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$:

$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, où $\epsilon_1(\omega)$ explique la polarisabilité électronique d'un matériau et $\epsilon_2(\omega)$ fournit des informations sur le comportement d'absorption d'un cristal [64].

La variation des deux parties de la fonction diélectrique avec la variation de l'énergie des photons est tracée à la Fig. 6. Les graphiques montrent des schémas presque identiques pour tous les composés, à l'exception d'un léger déplacement vers une énergie élevée lorsque le composé passe de Cs_2PdBr_6 à Rb_2PdBr_6 à K_2PdBr_6 . D'après la figure 6, nous notons que la constante diélectrique statique est de 2,92 pour K_2PdBr_6 , 3,48 pour Rb_2PdBr_6 et 3,38 pour Cs_2PdBr_6 .

Cependant, nous ne sommes pas en mesure de comparer ces résultats en raison de l'indisponibilité des données expérimentales dans la littérature. Le taux de recombinaison des porteurs de charge et le comportement global des dispositifs semi-conducteurs sont déterminés par la valeur statique de $\epsilon(\omega)$. Il est bien connu que la valeur élevée de la constante diélectrique statique favorise relativement moins le taux de recombinaison des porteurs de charge, et donc une amélioration des performances des dispositifs optoélectroniques [65].

Au-delà de la valeur statique, $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec l'énergie des photons, atteignant son pic maximum à certaines énergies des photons (Fig. 6). Le graphe atteint des valeurs maximales de 4,98, 5,70 et 5,55 pour K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et

Cs_2PdBr_6 à environ 2,0 eV. Le comportement d'absorption et d'autres informations importantes concernant la structure de bande d'un composé peuvent être obtenus à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$.

Le graphe $\varepsilon_2(\omega)$ apparaît à une énergie de $\sim 1,6$ eV (point de seuil) pour Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 et $\sim 2,0$ eV pour K_2PdBr_6 qui sont presque égaux à la bande interdite directe selon HSE. Dans les spectres $\varepsilon_2(\omega)$, l'intensité calculée de Rb_2PdBr_6 est plus élevée que les autres dans la partie visible, indiquant un fort comportement d'absorption. En outre, les composants réels et imaginaires montrent un comportement isotrope dans la région visible pour Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 . Cependant, les spectres $\varepsilon_2(\omega)$ sont apparemment plus restreints dans l'ultraviolet. Sur la base des spectres diélectriques, nous concluons que Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 conviennent à la conversion de l'énergie solaire et à d'autres applications optoélectroniques.

Un autre paramètre pour la caractérisation photovoltaïque de tout matériau est le coefficient d'absorption. La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons jusqu'à 10,0 eV est affichée sur la figure 7 pour les composés A_2PdBr_6 ainsi que les spectres de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ à des fins de comparaison. Les principaux pics qui existent dans les spectres d'absorption correspondent à la transition électronique des états de liaison aux états anti-liaison, respectivement. D'après la Fig. 7, nous constatons qu'il n'y a pas ou très peu d'absorption pour 0–1,5 eV. L'absorption étant à l'énergie photonique de 1,87 pour K_2PdBr_6 , 1,54 pour Rb_2PdBr_6 et 1,56 eV pour Cs_2PdBr_6 , en bon accord avec leur bande interdite directe. Dans le visible, l'absorption maximale est observée à $\sim 2,6$ eV. Les graphiques montrent que les composés Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 présentent une absorption maximale dans le domaine visible et conviennent à une utilisation dans les PSC. Il existe plusieurs pics avec de nombreuses vallées entre les pics dans la plage de 3,8 à 5,1 eV. Dans la région ultraviolette ($\sim 8,01$ –10,0 eV), l'absorption maximale est trouvée pour tous ces composés.

La variation de l'indice de réfraction avec le changement de l'énergie des photons est illustrée à la Fig. 8 (panneau supérieur). L'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 1,70 (K_2PdBr_6), 1,86 (Rb_2PdBr_6) et 1,83 (Cs_2PdBr_6). L'indice de réfraction commence à augmenter avec l'énergie des photons atteignant des valeurs maximales de 2,47, 2,66 et 2,64 à 2,43, 2,08 et 2,05 eV pour les composés correspondants. Pour une gamme d'énergie de 5,5 à 5,8 eV pour K_2PdBr_6 , de 4,9 à 5,3 eV pour Rb_2PdBr_6 et de 4,8 à 5,2 eV pour Cs_2PdBr_6 , l'indice de réfraction est inférieur à l'unité indiquant que la vitesse de phase du photon incident augmente pour atteindre la valeur de vitesse de lumière (c) [66]. La vitesse de groupe (V_g) du photon incident dépasse " c ", ce qui montre que V_g passe au domaine négatif et que la réponse du matériau passe de linéaire à non linéaire. En d'autres termes, le matériau se comporte comme un supraluminal [67,68].

Le coefficient de réflectivité en fonction de l'énergie des photons est illustré à la Fig. 8 (panneau inférieur). Les valeurs de réflectivité statique ont été notées à 6 %, 9 % et 8 % pour K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 , respectivement. Les spectres de réflectivité de ces composés peuvent être divisés en trois parties : premièrement dans la gamme d'énergie de 0 à 3,0 eV, on trouve de petits pics, deuxièmement dans la gamme de 3,0 à 5,7 eV où une réflectivité maximale de 59 %, 63 % et 73 % peut être trouvée pour K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 , respectivement. La troisième partie couvre la gamme d'énergie de 5,8 à 10 eV, ce qui correspond à une réflectivité modérée.

Pour une compréhension claire des propriétés de transport d'un composé, les effets excitoniques, le comportement électron-trou et la masse effective du porteur photogénéré sont importants. La masse effective dans les semi-conducteurs est inversement proportionnelle à la dérivée seconde des courbes de dispersion d'énergie selon $m^* = \hbar^2[\partial^2\varepsilon(k) / \partial k^2]^{-1}$, où k et $\varepsilon(k)$ sont le vecteur d'onde et l'énergie au bord de la bande. Il est également utile de comprendre la mobilité des porteurs de charge dans les matériaux semi-conducteurs. Lors de la quantification

de la masse effective, la dispersion des bords de la bande est particulièrement importante car les électrons/trous de tout matériau se détendent thermiquement vers le haut/bas de la bande de valence/conduction. Notre masse effective calculée pour les deux types de porteurs est indiquée dans le tableau 3.

Comme la plupart des semi-conducteurs, notre masse effective calculée d'électron (m_e^*) est petite par rapport à celle du trou (m_h^*), suggérant un transport d'électrons relativement meilleur.

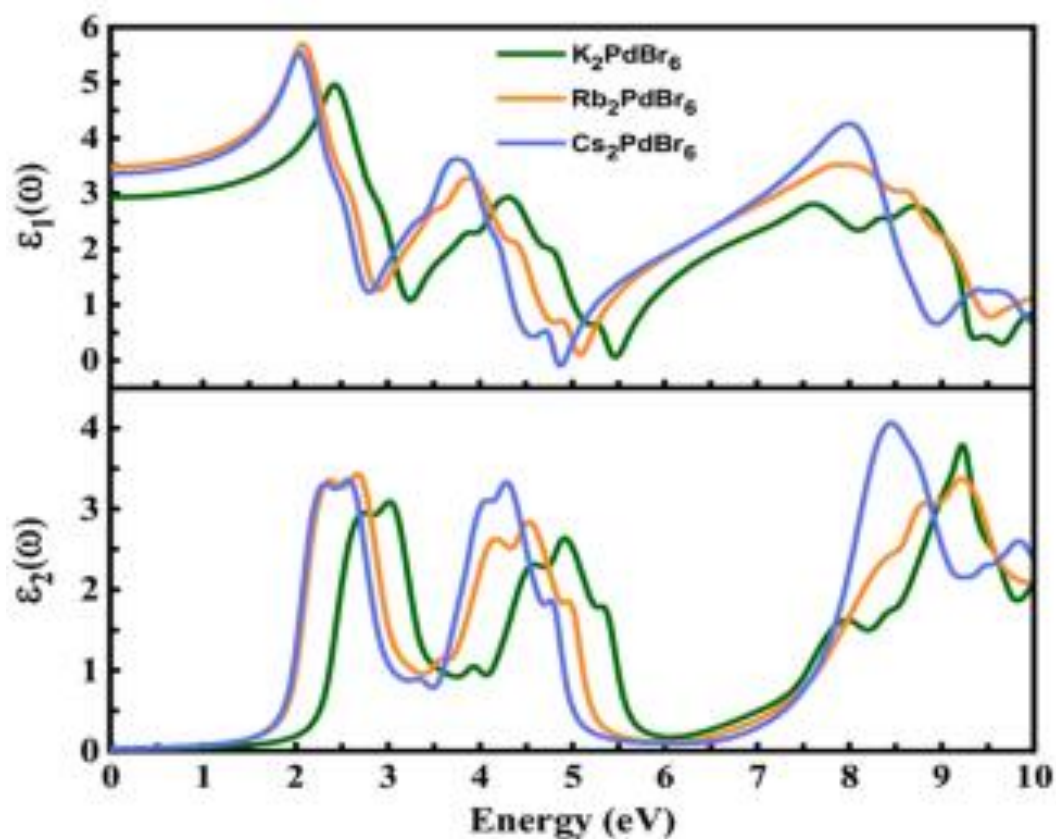


Figure. III 6 La fonction diélectrique : partie réelle (panneau supérieur) et partie imaginaire (panneau inférieur) des pérovskites A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$).

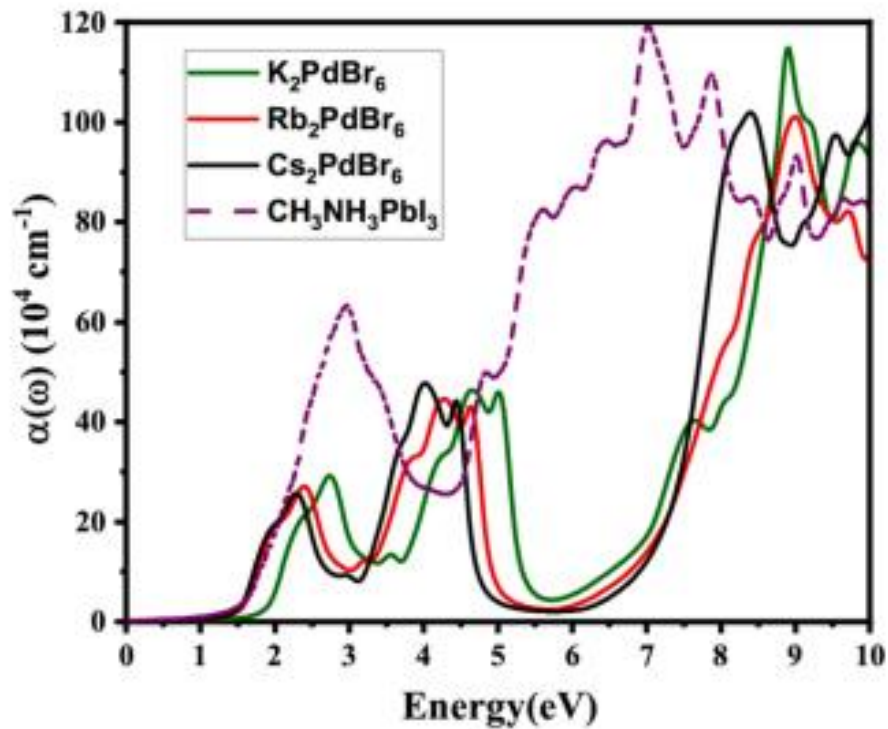


Figure. III 7. Coefficients de photoabsorption de A_2PdBr_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) comparés aux spectres d'absorption des pérovskites halogénures $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

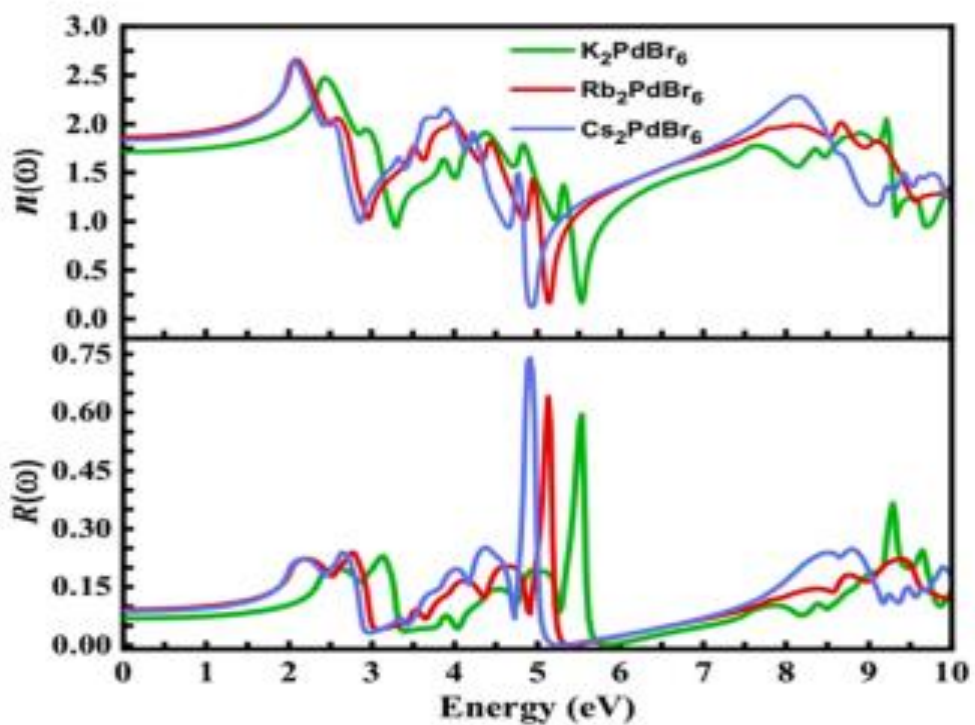


Figure. III 8. L'indice de réfraction $n(\gamma)$ et les spectres de réflectivité $R(\gamma)$ en fonction de l'énergie des photons pour les pérovskites A_2PdBr_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Composés	m_e^*	m_h^*
K_2PdBr_6	0,66	1,60
Rb_2PdBr_6	0,62	1,54
Cs_2PdBr_6	0,67	1,70

Tableau- III,3 . Masse effective pour les pérovskites inorganiques A_2PdBr_6 (A = K, Rb, Cs) étudiées.

III.5 Propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité est une propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique. Leurs rendements de conversion de la chaleur en électricité restent encore relativement faibles. Il existe de nombreux matériaux thermoélectriques dont les propriétés trouvent des applications thermoélectriques tels les alliages Half-Heusler qui sont les plus étudiés. Les meilleurs matériaux thermoélectriques doivent avoir de bon coefficient de Seebeck S avec une conductivité thermique κ faible pour maintenir un gradient de température suffisant, ainsi qu'une forte conductivité électronique σ pour diminuer la chaleur perdue par effet Joule. Toutes ces propriétés sont alors regroupées dans un terme appelé facteur de mérite $ZT = (S^2 \cdot \sigma \cdot T) / \kappa$ où T est la température considérée. Les dispositifs thermoélectriques les plus efficaces nécessitent une conductivité électrique suffisamment élevée pour atteindre une grande valeur de ZT . Dans les S.C, les électrons et les trous sont responsables de la conduction électrique.

Afin d'améliorer l'efficacité thermique et d'optimiser la concentration des porteurs pour A_2PdBr_6 (A = K, Rb, Cs), des calculs liés aux propriétés de transport avec un niveau de dopage unifié (10^{18} à 10^{21} cm^{-3}) ont été effectués en utilisant l'approche de la bande rigide. Nous avons calculé les paramètres fondamentaux tels que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique électronique (κ_e), le facteur de puissance (PF) et le facteur de mérite

(ZT). Le coefficient Seebeck tel que calculé pour A_2PdBr_6 montre une tendance à la baisse avec l'augmentation de la concentration de porteurs (Fig. 9a – c). L'augmentation et la diminution progressives du coefficient Seebeck sont dues à l'effet bipolaire, c'est-à-dire que l'électron et le trou facilitent le transport de charge [69]. Au même niveau de dopage, on constate que S diminue en augmentant la température.

À 300 K, la valeur de S est de 747(558) $\mu V/K$ pour K_2PdBr_6 , 745(554) $\mu V/K$ pour Rb_2PdBr_6 et 743(556) $\mu V/K$ pour Cs_2PdBr_6 lorsque la concentration des porteurs est de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les cas de type n et de type p. La valeur de S pour K_2PdBr_6 à faible dopage des porteurs est supérieure à celle de Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 . En outre, nous remarquons que dans la plage spécifiée de concentration de porteurs (n), la valeur de S pour le dopage de type p est supérieure à celle du type n pour tous les composés. Cela indique que le type p de A_2PdBr_6 peut avoir de bonnes performances thermoélectriques, comme le suggère la figure 9.

La conductivité électrique (σ) varie avec la concentration en porteurs (n), d'après $\sigma = ne\mu$, où μ est la mobilité du porteur. À partir de la figure 9 (d – f), on peut en déduire que la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation σ/τ des A_2PdBr_6 de type n et p augmente avec la concentration en porteurs à la même température. La valeur de σ devient maximale à 1021 cm^{-3} montrant la dépendance de σ sur n. A 300 K, la conductivité électrique de Rb_2PdBr_6 est supérieure à celle de K_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 .

Ce résultat est cohérent avec la bande interdite électronique et les masses effectives de Rb_2PdBr_6 comme discuté ci-dessus. Ces composés présentent une conductivité minimale dans le cas d'un dopage de type p par rapport au type n.

Avec une augmentation supplémentaire de la température, la conductivité électrique diminue, ce qui est attribué à la diffusion élevée des phonons à des températures élevées.

La conductivité thermique électronique (κ_e) par rapport au temps de relaxation (κ_e / τ) de A_2PdBr_6 en fonction de la concentration de porteurs est présentée sur la figure 10 (a – c). La figure montre que κ_e est constant jusqu'à $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et commence ensuite à augmenter linéairement avec la concentration en porteurs. A la même température κ_e pour le type p des pics de dopage supérieurs à celui du type n, il existe une forte dépendance de κ_e à la température. La valeur de κ_e est faible à 300 K et maximale à 900 K.

Cette tendance peut être due à l'augmentation de la mobilité des porteurs avec la température autour du niveau de Fermi. A $n=1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, une valeur maximale de κ_e de $4,89 \times 10^{14} \text{ W/mKs}$ est obtenue pour K_2PdBr_6 et Rb_2PdBr_6 à 900 K.

À la même concentration des porteurs et à la même température, le Cs_2PdBr_6 a une faible valeur de $4,58 \times 10^{14} \text{ W/mKs}$. Cette différence de κ_e peut être due à la grande diffusion des électrons par l'atome de Cs par rapport à K et Rb [70]. Sur la Fig. 10(d–f), nous présentons le facteur de puissance calculé ($PF = S^2\sigma$) en fonction de la concentration de porteurs à trois températures différentes.

Le facteur de puissance semble faible à faible niveau de dopage pour tous les composés. Cependant, elle augmente progressivement avec la concentration en porteurs ainsi qu'avec la température.

D'après la figure 10 (d – f), on peut voir que le facteur de puissance du système dopé p est supérieur à celui du système dopé n, indiquant une performance thermoélectrique élevée de l' A_2PdBr_6 dopé p.

À température plus élevée, le facteur de puissance de K_2PdBr_6 , Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 atteint une valeur maximale de $4,52 \times 10^{11}$, $4,59 \times 10^{11}$ et $4,14 \times 10^{11} \text{ W/mK}^2\text{s}$, respectivement. La concentration des porteurs correspondante est de $9,86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Enfin, la Fig. 11 montre le facteur de mérite calculé (prédit) (ZT) intégrant le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. On voit qu'à 600 K, un ZT élevé = 0,98 peut être atteint pour tous les composés à une

concentration en porteurs de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A 900 K, le facteur de mérite est faible, montrant une forte dépendance à la température. De plus, les pics sont plus prononcés pour le dopage de type p que pour le dopage de type n.

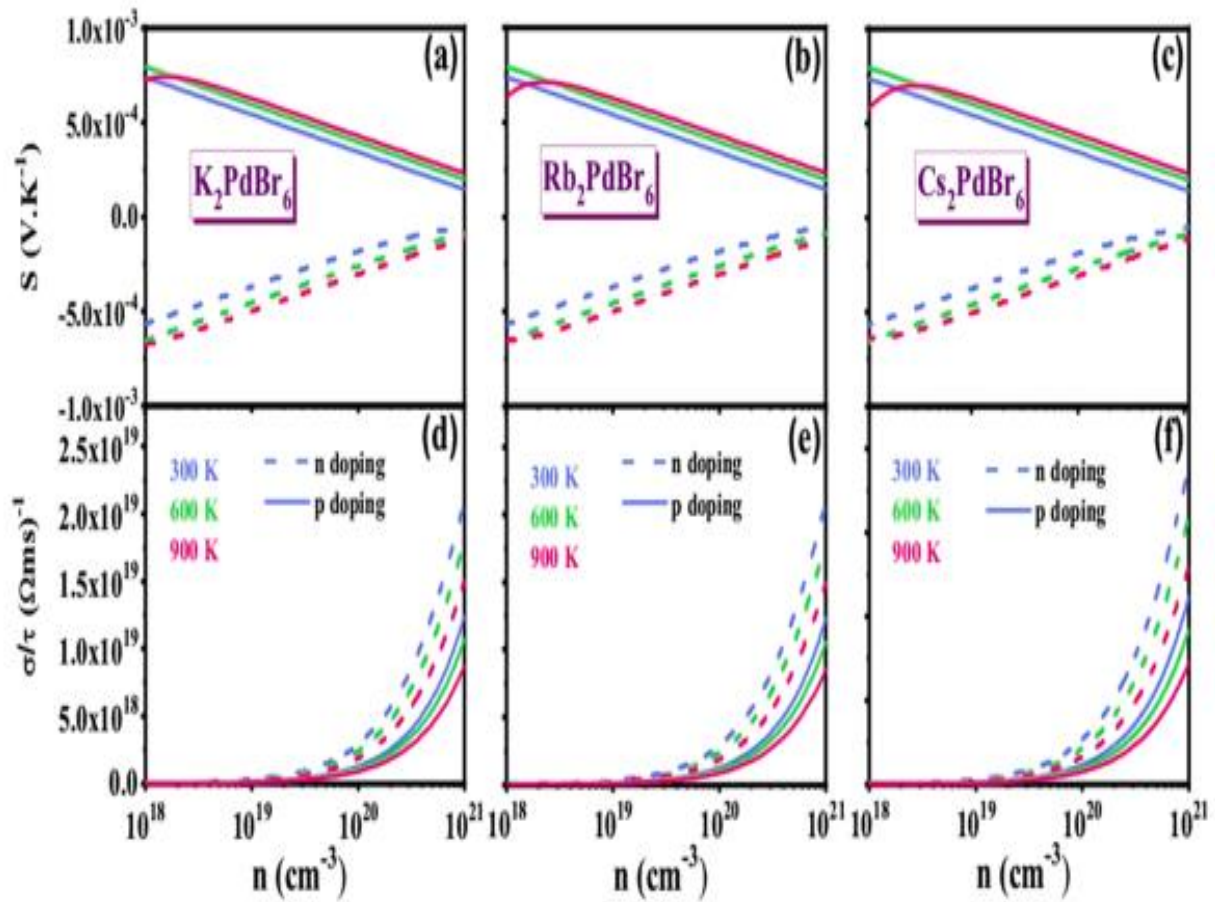


Figure. III 9. (a–c) Le calcul du coefficient Seebeck et (d–f) la conductivité électrique pour la perovskite A_2PdBr_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

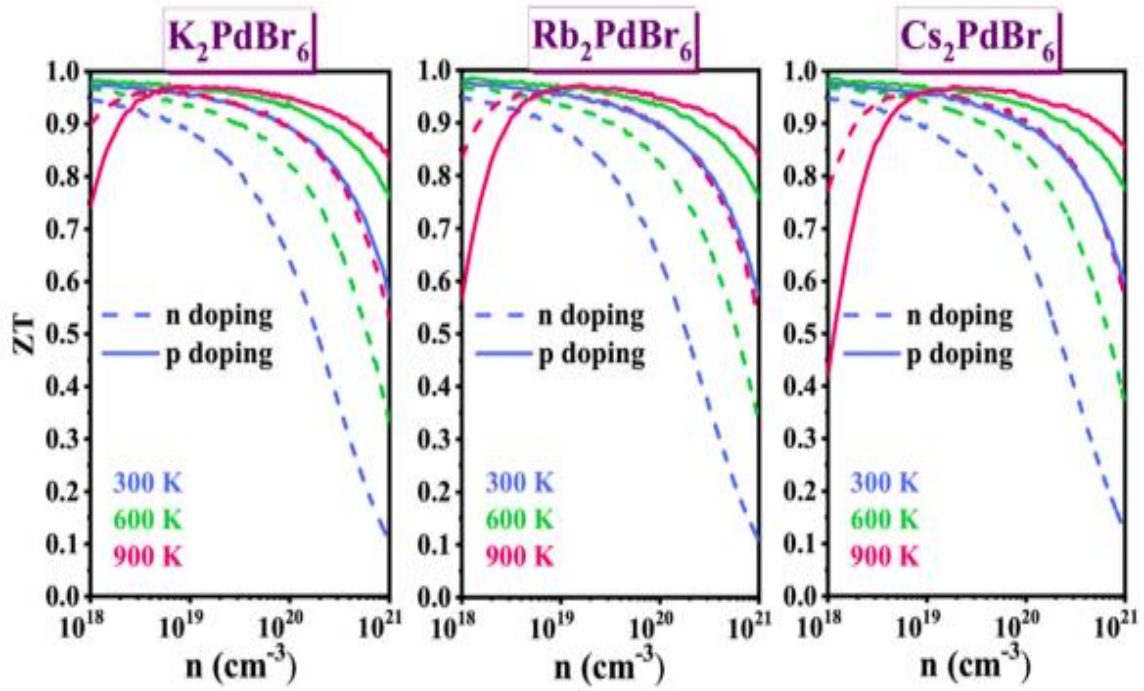


Figure. III 10. (a–c) La conductivité thermique et (d–f) le facteur de puissance pour la pérovskite A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$)

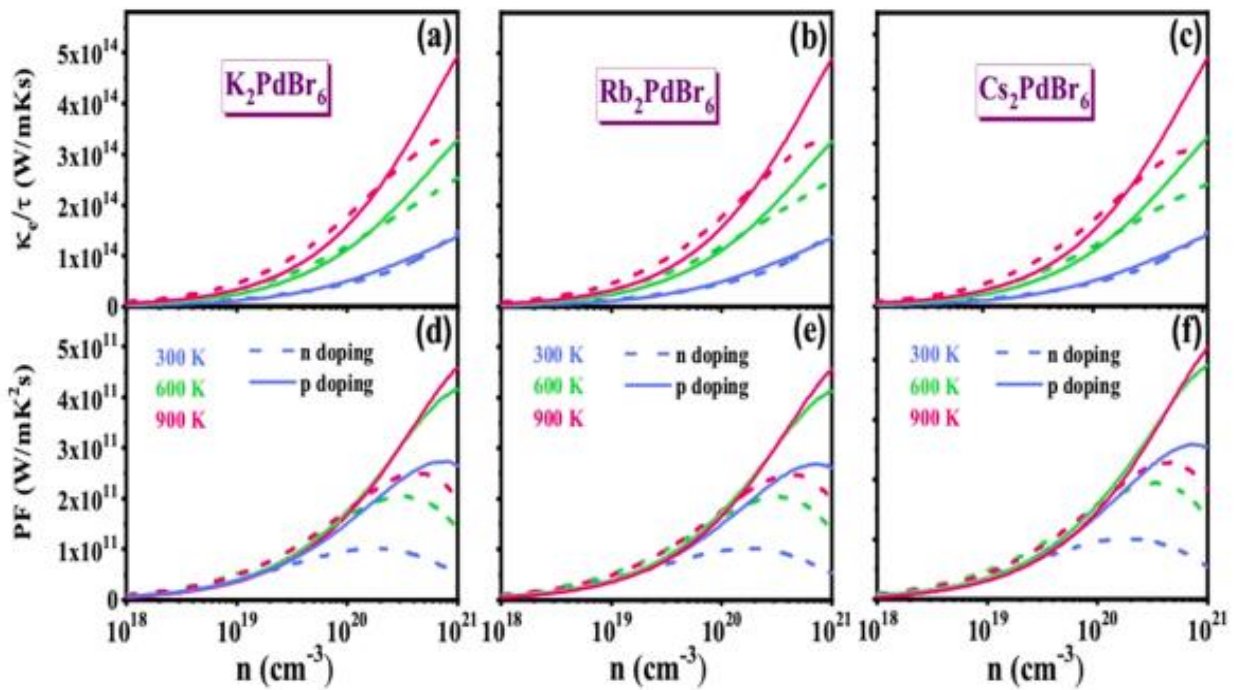


Figure. III 11. Le calcul du facteur de mérite (ZT) en fonction de la concentration de porteurs pour A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, Cs$).

Conclusion générale

III. Conclusion générale :

Dans cette étude, nous avons théoriquement étudié les composants électroniques, optiques, et les propriétés thermoélectriques des pérovskites inorganiques sans plomb $A_2\text{PdBr}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs).

Dans la phase initiale, la structure cristalline a été optimisée à l'aide de la fonctionnelle PBE-GGA. En utilisant le HSE fonctionnel hybride, la structure électronique, les propriétés optiques et thermoélectriques ont été calculées.

Les résultats liés à l'analyse structurale montrent une cohérence avec les expériences. Une augmentation monotone de la constante de réseau et de la longueur de la liaison résulte du changement de A de K à Cs . La structure de bande électronique de $A_2\text{PdBr}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) a révélé une bande interdite indirecte de 1,84, 1,53 et 1,54 eV correspondant à K , Rb et Cs en utilisant la fonctionnelle HSE. La structure des bandes électroniques montre la nature dispersive des bandes de conduction par rapport aux bandes de valence.

La constante diélectrique, paramètre optique important, est presque identique pour les composés Cs_2PdBr_6 et Rb_2PdBr_6 tout en restant supérieure à celle de K_2PdBr_6 . De même, Rb_2PdBr_6 et Cs_2PdBr_6 couvrent un spectre d'absorption plus large dans le domaine visible qui s'étend jusqu'aux régions ultraviolettes, montrant une absorption maximale des photons. Ces résultats suggèrent que les composés Cs_2PdBr_6 et Rb_2PdBr_6 sont plus adaptés aux applications optoélectroniques et photovoltaïques. De plus, le facteur de mérite élevé montre l'efficacité de ces matériaux pour des applications thermoélectriques potentielles. Nous espérons que les résultats de notre étude théorique encourageront les scientifiques expérimentaux à mener des recherches pour une meilleure exploration de ces nouveaux matériaux fonctionnels.

Références

- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) B864.
- [41] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133.
- [42] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865.
- [43] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (22) (2009), 226401.
- [44] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (18) (2003) 8207–8215.
- [45] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Ángyán, Screened hybrid density functionals applied to solids, *J. Chem. Phys.* 124 (15) (2006), 154709.
- [46] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 67–71.
- [47] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (11) (1947) 809.
- [48] K. Bhamu, A. Soni, J. Sahariya, Revealing optoelectronic and transport properties of potential perovskites Cs₂PdX₆ (X= Cl, Br): a probe from density functional theory (DFT), *Sol. Energy* 162 (2018) 336–343.
- [49] N. Sakai, A.A. Haghighirad, M.R. Filip, P.K. Nayak, S. Nayak, A. Ramadan, Z. Wang, F. Giustino, H.J. Snaith, Solution-processed cesium hexabromopalladate (IV), Cs₂PdBr₆, for optoelectronic applications, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (17) (2017) 6030–6033.
- [50] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson, M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Krist. Cryst. Mater.* 220 (5–6) (2005) 567–570.
- [51] O. Hellman, I. Abrikosov, S. Simak, Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles, *Phys. Rev. B* 84 (18) (2011), 180301.

- [52] P. Souvatzis, O. Eriksson, M. Katsnelson, S. Rudin, Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory, *Phys. Rev. Lett.* 100 (9) (2008), 095901.
- [53] R. Vali, Phonons and heat capacity of LaAlO₃, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2) (2008) 779–782.
- [54] R. Vali, Structural phases of SrHfO₃, *Solid State Commun.* 148 (1–2) (2008) 29–31.
- [55] D. Suetin, I. Shein, Electronic structure, mechanical and dynamical stability of hexagonal subcarbides M₂C (M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, and Pt): ab initio calculations, *Phys. Solid State* 60 (2) (2018).
- [56] A. Gherriche, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Bin-Omran, R. Khenata, M. Hadi, Ab initio exploration of the structural, elastic, electronic and optical properties of a new layered perovskite-type oxyfluoride: CsSrNb₂O₆F, *Mater. Sci. Semicond. Process* 131 (2021), 105890.
- [57] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* 81 (1) (1984) 511–519.
- [58] J. Camargo-Martínez, R. Baquero, Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors, *Phys. Rev. B* 86 (19) (2012), 195106.
- [59] D.J. Singh, Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified BeckeJohnson density functional, *Phys. Rev. B* 82 (20) (2010), 205102.
- [60] M. Mukherjee, G. Yumnam, A.K. Singh, High thermoelectric figure of merit via tunable valley convergence coupled low thermal conductivity in A₂B₂VC₂ V chalcopyrites, *J. Phys. Chem. C* 122 (51) (2018) 29150–29157.
- [61] Y. He, G. Galli, Perovskites for solar thermoelectric applications: a first principle study of CH₃NH₃AI₃ (A= Pb and Sn), *Chem. Mater.* 26 (18) (2014) 5394–5400.
- [62] J. Li, Z. Ma, R. Sa, K. Wu, Improved thermoelectric power factor and conversion efficiency of perovskite barium stannate, *RSC Adv.* 7 (52) (2017) 32703–32709.
- [63] C. Lee, J. Hong, A. Stroppa, M.-H. Whangbo, J.H. Shim, Organic–inorganic hybrid perovskites ABI₃ (A= CH₃NH₃, NH₂CHNH₂; B= Sn, Pb) as potential thermoelectric materials: a density functional evaluation, *RSC Adv.* 5 (96) (2015) 78701–78707.

- [64] M. Hadi, R. Vovk, A. Chroneos, Physical properties of the recently discovered $Zr_2(Al_{1-x}Bi_x)C$ MAX phases, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (11) (2016) 11925–11933.
- [65] X. Liu, B. Xie, C. Duan, Z. Wang, B. Fan, K. Zhang, B. Lin, F.J. Colberts, W. Ma, R. A. Janssen, A high dielectric constant non-fullerene acceptor for efficient bulkheterojunction organic solar cells, *J. Mater. Chem.* 6 (2) (2018) 395–403.
- [66] M. Fox, *Optical Properties of Solids-AAPT*, Cambridge University Press, New York, 2002.
- [67] L.J. Wang, A. Kuzmich, A. Dogariu, Gain-assisted superluminal light propagation, *Nature* 406 (6793) (2000) 277–279.
- [68] D. Mugnai, A. Ranfagni, R. Ruggeri, Observation of superluminal behaviors in wave propagation, *Phys. Rev. Lett.* 84 (21) (2000) 4830.
- [69] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Complex Thermoelectric Materials*, *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-reviewed Research and Review Articles From Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, pp. 101–110.
- [70] M.J. Graf, S. Yip, J.A. Sauls, D. Rainer, Electronic thermal conductivity and the Wiedemann-Franz law for unconventional superconductors, *Phys. Rev. B* 53 (22) (1999)