

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE  
SIDI BEL ABBES

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **BENNAOUM Menouer**  
Spécialité : Electronique

Option : Matériaux et Composants Optoélectroniques

Intitulée

***Etude Théorique des Cellules Solaires  
à base de Pérovskites***

Soutenue le 17/06/2021  
Devant le jury composé de :

**Président :**

SOUDINI Bel Abbes

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

**Directeur de thèse :**

ABID Hamza

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

**Co-directeur de thèse :**

MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

**Examineurs :**

BENSAAD Zouaoui

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

ARBOUCHE Omar

Prof. (Université de Saida)

BERBER Mohammed

MCA. (Centre Universitaire d'El-Bayadh)

**Invité :**

KHADRAOUI Mohammed.

MCA (Université de Sidi Bel Abbès)

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Matériaux Appliqués (AML) de l'Université de Djillali Liabes, Faculté de Génie Electrique, Sidi Bel-Abbes, sous la direction du Professeur **ABID Hamza**.

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu de m'avoir donné la capacité et la foi de poursuivre et d'arriver à terme de ce travail. La volonté et la maîtrise des connaissances seules ne suffisent pas, et la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de dieu.*

Je suis tout particulièrement très reconnaissant aux Professeur **Hamza ABID** et Dr. **Boualem MERABET** de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ma thèse sous leurs directions. Je les remercie pour leurs conseils riches d'enseignements et leurs encouragements tout au long de ce travail.

Le Professeur **B. SOUDINI** à l'université de Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements sont adressés à Messieurs **Z. BENSAAD** professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abes, **O. ARBOUCHE** professeur à l'université de Saida, **M. BERBER** Maître de conférence au centre Universitaire d'El-Bayadh et **M. KHADRAOUI** Maître de conférence à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abes qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse. Je les remercie vivement pour l'honneur qu'ils me font.

Je tiens aussi à remercier le **Dr. M.HEBALI** Maître de conférence à l'université de Mascara, pour leur aide, leur conseils judicieux et leur encouragement permanent.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma petite famille particulièrement ma chère femme **BELLIL MELOUKA** Maître de conférence à l'université de Mascara avec son soutien moral son aide scientifique constants durant toutes les années de la préparation de cette thèse, et toutes celles et tous ceux que je n'ai pas cité ici, et ils sont nombreux, dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée et qui ont participé à ce travail, ainsi que tous mes collègues sans citer des noms.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du Laboratoire de Matériaux Appliqués (AML) de l'Université de Sidi Bel-Abbes.

Et la touche finale !!! Merci à tous mes proches, mes parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, tous les membres de ma famille, et tous mes amis qui grâce à eux j'ai développé mes objectifs dans cette vie.

**Merci...**

# *Dédicaces*

A

*La mémoire de mon père disparut trop tôt*

*Ma très chère mère*

*Ma chère femme*

*Mes adorables enfants, spécialement KHEIRA*

*Mes frères et Mes sœurs*

*Tous mes collègues*

*Tous ceux qui me sont proches.*

## ملخص :

الهدف من هذه الأطروحة هو المساهمة في دراسة السلوك الكهربائي لخلية شمسية قائمة على المواد perovskites وبالتحديد الخليط  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  باستخدام المحاكاة. من اجل تحقيق هذ العمل، تم دراسة الخواص الإلكترونية والبصرية لمواد perovskites المستعملة في الخلايا الشمسية في الجزء الاول من هذه الأطروحة، مثل فجوة الطاقة المناسبة، معامل الامتصاص وثابت الهازل الكهربائي لتحسين و الحصول على مردود و كفاءة جيدة لتحويل الطاقة. لقد اعتمدن في هذا الجزء، كأداة محاكاة نظرية، طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية بكامل الكمونيات (FP-LAPW) في سياق نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المنفذة في النظام الحسائي Wien2k لدراسة خواص الخليط  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$ ، في البنية pnma/ferri بالترتيب المغناطيسي للإلكترونات الانتقال لدى عناصر المعادن النادرة. تقدم أيضاً ملخصاً من الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية التي توفرها DFT وتلك التي يتم حسابها بواسطة DFT + U، على غرار تقريب التدرج المعمم (GGA) وطريقة Becke-Johnson المعدل (MBJ) لتحسين فجوة الطاقة المناسبة لهذه السبائك، والتي يرغب المرء في تطبيقها في الخلايا الكهروضوئية. بالإضافة إلى ذلك، ناقش ما حسبناه من النطاقات الطاقوية ونبين أن استخدام معامل Hubbard U ضروري لدقة الخصائص المختلفة لهذه perovskites التي تحتوي على ذرات لعناصر أرضية نادرة (كمثال في دراستنا La).

في الجزء الثاني من هذه الأطروحة، تم استخدام الخليط  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  كطبقة ماصة (نشطة) في خلية شمسية من اجل دراسة مدى تأثير هذا الخليط على السلوك الكهربائي لهذه الخلايا الشمسية باعتباره مادة و اعدة و بديلة للسيليسيوم يساهم في التحسين من أداءات هذه الخلايا. من اجل انجاز هذه الدراسة استخدمنا برنامج SILVACO-ATLAS كأداة محاكاة، و هذا لدراسة تطور مختلف الخصائص الساكنة تيار-توتر I-V و استطاعة-توتر P-V بالإضافة الى العوامل الكهربائية التي تعرف السلوك الكهربائي لهذه الخلية المقترحة. اثبتت النتائج المتحصل عليها مدى تأثير الخليط  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  على السلوك الكهربائي للخلية الشمسية من خلال رفع آدائها مقارنة بالخلية الشمسية ذات تكنولوجيا السيليسيوم.

**Abstract:**

The aim of this thesis is the contribution to studying the electrical behavior of a solar cell based on perovskite materials particularly  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  perovskite, using adequate simulation software. To carry out this task, various electronic and optical properties of the perovskite materials applied to solar cells are studied in the first part of this thesis, such as the appropriate energy gap, the absorption coefficient and the dielectric constant to optimize good conversion efficiency. We adopted as theoretical simulation tool, the Linearized Augmented Plane Wave method with Full Potential (FP-LAPW) in the context of the Density Functional Theory (DFT) implemented in the Wien2k code, for the purpose of studying the  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  alloy properties in the pnma structure with ferrimagnetic order of transition electrons of rare earth elements. We also present a synthesis of the electronic and magnetic properties provided by DFT and those calculated by DFT+U, in this case, the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the Modified Becke-Johnson approach (MBJ) to optimize the appropriate gap energy of such alloys recommended in photovoltaics. In addition, we discuss our calculated band structures and show that using the Hubbard parameter U is essential to the accuracy of different properties of these perovskites containing rare earth atoms (the La in our study).

Given that  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  perovskite is considered as a promising and alternative material to Silicon (Si), which improves solar cells performances, we used it in other section of thesis as an absorbent layer (Active) in a solar cell, in order to study the perovskite influence on the electrical performance of this cell. To carry out this study, we used the SILVACO-Atlas software as a simulation tool, in order to study the evolution of the different static characteristics Current-Voltage (I-V) and Power-Voltage (P-V), as well as the electrical parameters which determine the behavior of this proposed solar cell. The obtained results show the influence of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  perovskite on the electrical behavior of this solar cell by increasing its performance comparing to that of Si-technology.

**Résumé :**

L'objectif de cette thèse est la contribution à l'étude du comportement électrique d'une cellule solaire à base des matériaux pérovskites notamment la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  en utilisant des logiciels de simulation adéquats. Pour effectuer ce travail, les différentes propriétés électroniques et optiques des matériaux pérovskites appliqués aux cellules solaires sont étudiées dans la première partie de cette thèse, telles que le gap d'énergie approprié, le coefficient d'absorption et la constante diélectrique pour optimiser un bon rendement de conversion d'énergie. Nous avons adopté, comme outil théorique de simulation, la méthode (FP-LAPW) des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k; et ce, pour étudier les propriétés de l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$ , dans la structure pnma en ordre ferrimagnétique des électrons de transition des terres rares. Nous présentons également une synthèse des propriétés électroniques et magnétiques fournies par la DFT et celles calculées par DFT+ $U$ , en l'occurrence de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche de Becke-Johnson modifié (MBJ) pour optimiser le gap d'énergie approprié de tels alliages, que l'on souhaite appliquer en photovoltaïque. En outre, nous discutons nos structures de bande calculées, et nous montrons que l'utilisation du paramètre Hubbard  $U$  est essentielle à la précision de différentes propriétés de ces pérovskites contenant des atomes de terres rares (le La dans notre étude).

Etant donné que la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  est considérée comme un matériau promoteur et alternatif au Silicium (Si) et qui améliore les performances des cellules solaires, nous l'avons utilisé dans une autre partie de la thèse comme une couche absorbante (Active) dans une cellule solaire, afin d'étudier l'influence de cette pérovskite sur la performance électrique de cette cellule. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le logiciel SILVACO-Atlas comme outil de simulation, afin d'étudier l'évolution des différentes caractéristiques statiques Courant-Tension (I-V) et Puissance-Tension (P-V), ainsi que les paramètres électriques qui déterminent le comportement de cette cellule solaire proposée. Les résultats obtenus montrent l'influence de la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  sur le comportement électrique de cette cellule solaire en augmentant sa performance par rapport à celle en technologie Si.

Résumé.....	I
Table des matières .....	IV
Liste des abréviations.....	VIII
Liste des figures et des tableaux.....	XI
<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
<i>Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires</i>	
I.1. Introduction.....	07
I.2. Historique de l'énergie photovoltaïque .....	07
I.3. Le principe de l'effet photovoltaïque .....	08
I.4. Cellule photoconductrice.....	11
I.5. La cellule solaire.....	11
I.6. Caractéristiques de la cellule solaire .....	12
I.7. Paramètres électriques de la cellule solaire .....	13
I.7.1 Le photocourant $I_{ph}$ .....	13
I.7.2 Le photovoltage $V_{ph}$ .....	14
I.7.3 Puissance débitée par une cellule solaire .....	15
I.7.4 Le facteur de forme FF (facteur de remplissage) .....	15
I.7.5 Le rendement de conversion ( $\eta$ ) .....	16
I.8. Générations de la cellule solaire.....	18
I.8.1. Première génération .....	20
I.8.2. Deuxième génération .....	21
I.8.3. Troisième génération.....	23
I.9. Panneaux solaires (Générateur Photovoltaïque GPV) .....	25
I.10. Influence de la température et de l'éclairement .....	26
I.11 Impacts techno/socio-économiques de l'énergie solaire sur l'environnement/homme .....	28
I.12 Avantages et inconvénients d'un système photovoltaïque.....	30
Conclusion .....	30
Références.....	31
<i>Chapitre II : Matériaux pérovskites</i>	
II.1. Introduction .....	34
II.2. Présentation des pérovskites.....	34

II.3. Les type des matériaux pérovskites.....	35
II.3.1. Pérovskites simples.....	35
II.3.2 Doubles pérovskites.....	36
II.4. Critères de stabilité d'une structure pérovskites .....	37
II.4.1. Le facteur de tolérance Goldschmidt.....	37
II.4.1.a. Pérovskites simples.....	37
II.4.1.b. Doubles pérovskites.....	38
II.4.2. Ionicité des liaisons.....	38
II.4.2.a. Pérovskites simples.....	38
II.4.2.b. Doubles pérovskites.....	39
II.5. Pérovskites hybrides .....	39
II.6. Applications des matériaux pérovskites .....	41
II.6.1. Ferroélectricité.....	41
II.6.2. Diode électroluminescente (LED) .....	42
II.6.3. Laser .....	42
II.6.4. Cellules solaires.....	43
II.6.4.a. Pérovskites en cellules solaires .....	43
II.6.4.b. Architectures des cellules à base des pérovskites .....	44
II.6.4.c. Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite .....	46
II.6.4.d. Performances des cellules solaires en pérovskites.....	47
Conclusion .....	50
Références .....	51

***Chapitre III: Méthode et concepts***

III.1. Introduction .....	55
III.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	55
III.2.1 Présentation de la méthode.....	55
III.2.2. Equation de Schrödinger et la fonction d'onde .....	56
III.2.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien .....	57
III. 2.4. Approximation de Born-Oppenheimer .....	58
III.2.5. Approximation de Hartree (électrons libres) .....	59
III.2.6. Théorèmes de Hohenberge et Kohn .....	60



III.2.7. Les équations de Kohn et Sham .....	61
III.2.8. Fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	62
III.2.8.a. Approximation de la densité locale (LDA) .....	63
III.2.8.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	64
III.2.9. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	65
III.2.10. Fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ) .....	66
III.2.10.a. Description mathématique de la fonctionnelle : De Becke-Johnson à Tran-Blaha .....	66
III.2.10.b. Fonctionnelle Becke et Johnson modifiée : paramètre « c » .....	67
III.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées .....	68
III.3.1. Introduction .....	68
III.3.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées .....	69
III.3.2.a. Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	70
III.3.2.b. Principe de la méthode LAPW .....	72
III.3.2.c. Rôles des énergies de linéarisation (EI) .....	74
III.3.2.d. Développement en orbitales locales .....	74
III.3.3. Méthode LAPW+LO .....	75
III.2.4. Méthode APW+lo .....	75
III.2.5. Concept de la méthode FP-LAPW .....	76
III.2.6. Code Wien2k .....	77
III.2.6.a. Initialisation .....	77
III.2.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) .....	78
III.2.6.c. Détermination des propriétés .....	78
Conclusion .....	80
Références .....	81

### *Chapitre IV : Résultats & discussions*

IV.1. Introduction .....	84
IV.2.1. Méthode et Détails de Calcul.....	85
IV.2.2. Structures de l'état fondamental et ordres magnétiques.....	85

IV.3. Propriétés des matériaux BFCO dopées au Lanthane (La) .....	89
IV.3.1 Propriétés Electroniques.....	89
IV.3.1.a. Optimisation du gap.....	89
IV.3.1.b. Effet de centrosymétrie dans les BFCO dopées au La .....	89
IV.3.2. Propriétés optiques .....	91
IV.3.3. Propriétés magnétiques.....	91
IV.4. Structure cristalline des doubles pérovskites BLFCO-La (x=0.25) .....	92
IV.5. Propriétés des BFCO-La (x=0.25) .....	93
IV.5.1. Dépendance des propriétés magnétiques/électroniques des BFCO-La (x=0.25) .....	93
IV.5.2. Effet de Liaison Covalente sur l'ajustement du Gap dans les BFCO Dopés au La... 98	98
IV.5.3. Moments magnétiques des BFCO-La (x=0.25) .....	99
IV.5.4. Fonction diélectrique et indice de réfraction des BFCO-La (x=0.25) .....	99
IV.5.5. Conductivité optique des couches absorbantes des BFCO-La (x=0.25) .....	100
IV.5.6. Coefficient d'absorption de la couche absorbante des BFCO-La (x=0.25) .....	101
IV.6. Influence des phases magnétique et structurale sur les transitions optiques .....	103
IV.7. Applications de la couche absorbante des BFCO ((La <sub>x</sub> Bi <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> FeCrO <sub>6</sub> ) aux cellules solaires .....	104
IV.8. Simulation d'une cellule solaire en pérovskite BFCO .....	106
IV.8.1 Structure proposée de la cellule solaire en pérovskite BFCO .....	106
IV.8.2 Structure simulée de la cellule solaire en pérovskite BFCO .....	106
IV.8.3. Caractéristiques de la cellule solaire en pérovskite BFCO .....	108
IV.8.3.a. Caractéristiques Courant-Tension (I-V) .....	108
IV.8.3.b. Caractéristiques Puissance-Tension (P-V) .....	111
IV.8.4. Paramètres électriques de la cellule solaire en pérovskite BFCO .....	112
Conclusion .....	113
Références .....	114
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>118</b>

**A**

APW: Augmented Plane Wave

**B**

BC : Bande de conduction

BFCO:  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

BV : Bande de Valence

**C**

CIS : Cuivre-Indium-Sélénium (Cellule)

CIGS : Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium (Cellule)

CS : Cellules Solaires

c-Si : cristallized Silicium

**D**

DOS : Density of State

DP : Double perovskite

DFT : Density Functional Theory

DSSC: Dye Sensitized Solar Cell

**E**

ETL: Electron Transport Layer

ETM: Electron Transporting Material

**F**

FE : ferroElectrique

FESC : FerroElectric Solar Cell

FiM : (ordre) FerriMagnétique

FM : (ordre) FerroMagnétique

FP: Full Potential

**G**

GGA : Generalized Gradient Approximation

Gap : Largeur de bande interdite

**H**

HTL: Hole Transport Layer

HTM: Hole Transporting Material

***I***

I-V: Courant-Tension

ITO : Indium Tin Oxide

***K***

KRICT: Korea Research Institute of Chemical Technology

***L***

LAPW: Linearizer Augmented Plane Wave

LBSO: Lanthanum (La)-doped BaSnO<sub>3</sub>

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA: Local Density Approximation

LMTO: Linearized Muffin-Tin Orbitals

LO: Local Orbital

***M***

MBJ : Modified Becke Johnson (potential)

MFE : Matériaux FerroElectriques

MFEO: MFE Pérovskites à base d'Oxydes

mp-TiO<sub>2</sub> : mesoporous-TiO<sub>2</sub>

MT : Muffin-Tin

***O***

OPW: Orthogonalized Plane Wave

***P***

PCE : Power Conversion Efficiency

PD : Potencial Difference

PFEO : Perovskites FE à base d'Oxydes

PIOH : Perovskites Inorganiques Organiques à base d'Halogènes

PMO : Perovskites Multiferroiques à base d'Oxydes

PO: Perovskites Oxydes

PSC : Perovskite Solar Cell

PTAA: Poly (TriAryl) Amine (Polymer)

PV : PhotoVoltaic

P-V : Puissance -tension

***S***

SC : SemiConducteurs

Spin-dn : spin descendant

Spin-up : spin ascendant

*T*

TCAD : Technology computer-aided design

*Z*

ZCE : Zone de Charge d'Espace

Chapitre I

**Figure .I.1** Courbes de dispersion, a) Photons dans le vide et dans le SC, b) Electrons dans le vide, c) Electrons dans un semiconducteur à gap direct, d) Electrons dans un semiconducteur à gap indirect .....10

**Figure. I.2.** Transitions électroniques entre extremas BV-BC: a) SC à gap direct: transitions verticales (radiatives), b) SC à gap indirect: transitions obliques (radiatives au 1<sup>er</sup> ordre), c) Absorption directe de photons dans un SC à gap indirect .....10

**Figure. I.3.** Principe d'une cellule photoconductrice .....11

**Figure .I.4.** Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées .....12

**Figure I.5.** Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  (Ligne continue) et puissance (Ligne pointillée) d'une cellule solaire .....13

**Figure I.6 .** Schéma équivalent de la cellule solaire idéale .....13

**Figure. I.7.** Courant d'une cellule photovoltaïque (photodiode) .....14

**Figure I.8.** Schéma équivalent du modèle à quatre paramètres (L4P) .....16

**Figure. I.9.** Rendement d'une cellule solaire (pour différents matériaux) .....18

**Figure I.10.** Différentes générations de la cellule solaire .....19

**Figure I.11.** (a) Exemples de technologies photovoltaïques (b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques. ....19

**Figure I.12.** Cellules (a) monocristallines et (b) poly-cristallines. Industrial Science and Technology .....21

**Figure I.13 :** Cellule en silicium amorphe .....22

**Figure I.14:** Cellules de CIGS .....23

**Figure I.15:** Cellules de CdTe .....37

**Figure I.16:** Cellules solaires organiques .....25

**Figure. I.17.** Structure des cellules multicolores .....25

**Figure I.18:** Cellules solaires à colorant .....26

**Figure I- 19 :** Le passage d'une cellule à un champ photovoltaïque .....27

**Figure I-20 :** Evolution de la caractéristique  $I(V)$  (a) et  $P(V)$  (b) en fonction de l'irradiation .....27

**Figure I-21 :** Evolution de la caractéristique  $I(V)$  (a) et  $P(V)$  (b) pour différentes températures ....28

**Tableau I-1 :** Cellules solaires de la 1<sup>ère</sup> génération [14-16] <sup>a</sup>FhG-ISE: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme .....20

**Tableau I-2.** Exemples de cellules solaires de la 2<sup>ème</sup> génération [14-16]; <sup>a</sup>FhG-ISE; <sup>b</sup>NREL: National Renewable Energy Laboratory; <sup>c</sup>AIST: Japanese National Institute of Advanced .....21

<b>Tableau I-3</b> : Exemples de cellules solaires de la 3 <sup>ème</sup> génération.....	<b>24</b>
<b><u>Chapitre. II</u></b>	
<b>Figure II.1</b> a) Structure cristalline de la pérovskite $\text{CaTiO}_3$ , b) Matériau pérovskite $\text{CaTiO}_3$ .....	<b>34</b>
<b>Figure. II.2</b> : Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite $\text{ABX}_3$ cubique : atome B à l'origine (octaèdre $\text{BX}_6$ représenté), b) atome A à l'origine de la maille.....	<b>35</b>
<b>Figure. II.3</b> : Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ). Les cations sont situés au centre de chaque cellule.....	<b>37</b>
<b>Figure. II.4</b> : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple : a) Maille d'une pérovskite simple. b) Milieu de la maille cubique. c) Face de la maille cubique ....	<b>38</b>
<b>Figure II.5.</b> (a) Structure cristalline de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ( $\text{X} : \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), le cation organique $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ est entouré par les octaèdres $\text{PbX}_6^{2-}$ (b) Image optique d'un monocristal millimétrique de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	<b>40</b>
<b>Figure .II.6.</b> (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p – i – n. (b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p – i – n. HTL, couche de transport de trous; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons.....	<b>42</b>
<b>Figure II. 7</b> : Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire	<b>45</b>
<b>Figure II.8.</b> Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.....	<b>47</b>
<b><u>Chapitre III :</u></b>	
<b>Figure III.1.</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité. (DFT) .....	<b>68</b>
<b>Figure III.2.</b> Potentiel « Muffin-Tin » (MT) .....	<b>70</b>
<b>Figure III.3.</b> Organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) .....	<b>79</b>
<b><u>Chapitre IV :</u></b>	
<b>Figure. IV.1.</b> Structure cristalline $\text{pnma}$ (# 62) de DP BFCO La substitué au Bi (substitution de 25% de La dans le site de Bi): une structure idéale de DP ordonnée $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ ( $\text{A}=\text{La}$ , $\text{A}'=\text{Bi}$ , $\text{B}=\text{Fe}$ et $\text{B}'=\text{Cr}$ ). Pour la phase magnétique $\text{FiM}$ , l'état de spin de ( $\text{B}$ , $\text{B}'$ ) est (+, $\uparrow$ ou up, –, $\downarrow$ ou dn) .....	<b>89</b>
<b>Figure. IV.2.</b> DOS total et structure de bande électronique des couches absorbantes de $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ (25% de Bi substitués par La) .....	<b>90</b>
<b>Figure. IV.3.</b> DOS partielle projetée dans les sphères atomiques de Fe et Cr d de BFCO substitué par DP La (avec 25% de Ba substitué par La) .....	<b>93</b>
<b>Figure. IV.4.</b> DOS partielle projetée dans les sphères atomiques de O de BFCO substitué par DP La (25% de Ba substitué par La) .....	<b>93</b>

<b>Figure. IV.5.</b> DOS partielle projetée dans les sphères atomiques de La-d et Bi-s de DP-BFCO substitué par La (avec 25% de Ba substitué par La) .....	94
<b>Figure. IV.6.</b> Densité de charge de DP-BFCO avec substitution de La (50% de Bi substitué par La), dans le plan (110) contenant les cinq espèces .....	95
<b>Figure .IV.7.</b> Partie imaginaire des constantes diélectriques $\epsilon^{xx}$ et $\epsilon^{zz-yy}$ (avec $\epsilon^{yy}-\epsilon^{zz}$ ) pour les absorbeurs DP $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FCO$ . D'après nos calculs, l'indice de réfraction et la réflectivité sur incidence normale estimés à $E_g = 1,52$ eV sont respectivement : $n^{xx} = 1,4$ ; $n^{zz-yy} = 1,1$ ; $R^{xx} = 30\%$ ; $R^{zz-yy} = 39\%$ .....	97
<b>Figure .IV.8.</b> Parties réelle et imaginaire $\sigma^{xx}$ & $\sigma^{zz-yy}$ des couches absorbantes $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ .....	98
<b>Figure. IV.9.</b> Coefficient d'absorption $\alpha^{xx}$ & $\alpha^{zz-yy}$ de la couche absorbante $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ .....	100
<b>Figure. IV.10.</b> Diagramme d'efficacité de conversion des CSs à base de pérovskites (en orange, Source : NREL) . .....	101
<b>Figure. IV.11.</b> Structure proposée de la cellule solaire en couche active de pérovskite $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ .....	103
<b>Figure. IV.12.</b> Structure simulée de la cellule solaire en Pérovskite $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ par SILVACO .....	104
<b>Figure. IV.13.</b> Caractéristique I-V de la cellule solaire en Pérovskite $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ , dans les deux cas d'éclairage et d'obscurité .....	106
<b>Figure. IV.14.</b> Caractéristique I-V des cellules en pérovskite $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ comparée à celle des cellules en Si .....	107
<b>Figure. IV.15.</b> Caractéristique P-V des cellules en pérovskite $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ comparée à celle des cellules en Si .....	108
<b>Tableau IV.1 :</b> Énergies totales par unité de formule de $Bi_2FeCrO_6$ , pour différentes symétries structurelles par rapport à la structure de l'état fondamental pour l'ordre ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM), respectivement .....	87
<b>Tableau IV.2:</b> Constante de réseau calculée $a$ , angle rhomboédrique, volume $V$ et paramètres structurels internes pour $BiCrO_3$ , $Bi_2FeCrO_6$ et $BiFeO_3$ .....	88
<b>Tableau IV.3.</b> Paramètres électriques des cellules solaires en Pérovskite $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ et en Si .....	112



# Introduction générale

---

## **Introduction générale :**

*Les matériaux ont pour toujours contribués dans le développement des civilisations qui ont commencé dès le début de l'antiquité à utiliser uniquement des matériaux naturels à leur état primaire. Progressivement, l'homme commence à modifier l'aspect original de quelques matériaux et à créer (ou synthétiser) beaucoup d'autres qui ont rendu aujourd'hui notre vie moderne possible. A partir du stylo à bille métallique que nous utilisons, du béton qui a fait du bâtiment l'endroit où nous vivons et travaillons, des matériaux construisant les rues et les autoroutes jusqu'à la voiture que nous conduisons. Tout ceci est un produit de la science des matériaux appliquée en technologie ; cette science est l'étude de la matière en état solide, inorganique et organique. Comprendre comment les matériaux se comportent, et pourquoi ils se diffèrent du point de vue des propriétés, n'était possible qu'avec la compréhension atomistique autorisée par la mécanique quantique, expliquant d'abord les phénomènes atomiques puis ceux des solides à compter des années 1930. En combinant la physique et la chimie, l'accent a été mis sur la relation entre les propriétés d'un matériau et sa microstructure grâce à la science des matériaux, dont le développement a permis de concevoir des matériaux et a fourni une base de connaissances pour les applications d'ingénierie.*

*Cette science, combinant de nombreux domaines appliqués en technologie, est une approche multidisciplinaire consistant à concevoir les grandes classes des matériaux: métaux, céramiques et polymères. Elle peut être présente en ingénierie et en physico-chimie. La structure atomique et la composition chimique étaient autrefois deux axes majeurs de la recherche en science des matériaux. Mais, durant les dernières décennies, ceci a généralement changé, puisque plusieurs disciplines ont été développées pour devenir connexes dans le but d'analyser précisément les matériaux.*

*Grace à la science des matériaux, le chercheur peut comprendre les constituants des matériaux (composition chimique) ainsi que leur fonctionnement (propriétés physiques). Le but majeur de cette science a évolué pour mieux comprendre comment les matériaux peuvent être améliorés et prédire ceux qui peuvent être développés pour répondre aux besoins des recherches et de la société. De telles avancées ont*

révolutionnés la connaissance des matériaux via leurs propriétés (mécaniques, électriques et magnétiques), qui représentent la manière dont le matériau répond à l'environnement, et aux forces exercées sur lui. D'autres propriétés importantes sont à prendre en compte (thermiques, optiques et la stabilité chimique en contact avec cet environnement).

*P*armi les matériaux qui ont attirés beaucoup d'attention, on trouve les pérovskites en pleine expansion aujourd'hui, à cause des importances technologiques et propriétés physiques prometteuses qu'offrent ces matériaux lorsqu'ils sont appliqués en photovoltaïque (PV). Avec le soleil rayonnant une énergie propre renouvelable et durable en abondance ; utiliser cette énergie d'une manière rentable et à coût bas, est au même temps attirant et défiant pour la société humaine [1]. Pour récolter l'énergie solaire, il est important d'exploiter le phénomène connu, dit effet Photovoltaïque (PV), dans lequel la lumière est directement convertie en électricité.

*L*es technologies photovoltaïques commercialisées sont dominées par les cellules solaires à base de Silicium (Si). Malgré l'effort continu dans la réduction de leurs prix, le développement technologique des cellules photovoltaïque à base de Si, a été long au cours des années récentes. Dans le but de minimiser le temps de réversibilité de transformation d'énergie et d'offrir de nouvelles caractéristiques, telles que la flexibilité mécanique, le léger poids et le choix des couleurs, beaucoup d'efforts ont été fournis pour développer de nouveaux matériaux photovoltaïques et de nouvelles architectures des cellules et mécanismes opérationnels avancés [2]. Durant les deux dernières décennies, une variété de technologies photovoltaïques était le but d'une recherche intensive, y compris les cellules solaires (CS) synthétisées à électrolytes liquides, les SC aux polymères, les SC moléculaires, et les SC à points quantiques.

*R*écemment, beaucoup d'intérêt en recherche a été concentré par la communauté scientifique sur les matériaux pérovskites, incluant leurs deux types: les pérovskites inorganiques organiques à base d'halogènes (PIOH) et celles se constituant d'oxydes ferroélectriques (FE) [3-8]. Pour les matériaux photoélectriques où la majorité sont des pérovskites à base d'oxydes, l'effet photoélectrique qui est découvert au début des

années 1950 attire aujourd'hui beaucoup d'intérêt. Des études récentes ont révélé que le photocourant peut être généré dans la région volumique homogène du ferroélectrique avec une non-centrosymétrie inhérente, et une tension photovoltaïque ( $V_{OC}$ ) assez grande que le gap de bande d'énergie ( $E_g$ ) atteint. En termes de rendement photovoltaïque, les pérovskites FE à base d'oxydes (PFEO) ne peuvent pas concurrencer les semiconducteurs (SC) traditionnels et les PIOH, à cause de leurs absorption limitée de lumière ( $E_g:3-4\text{eV}$ ) et conductivité volumique faible, ce qui dégrade énormément leurs performances. Les pérovskites multiferroïques à base d'oxydes (PMO)  $\text{BiFeO}_3$  ayant relativement des gaps réduits (2.2–2.7 eV) et une polarisation robuste (d'environ  $90 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ont émergés comme des matériaux photovoltaïques ferroélectriques convenables, et ont fait récemment l'objet d'études extensives [9]. Un progrès énorme a prouvé que le rendement de conversion d'énergie (PCE) atteignant 8.1% a été signalé pour les doubles pérovskites (DP)  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  par une ingénierie du gap d'énergie [10].

*D'*autres part, les découvertes d'optimisation de gap pour les PIOH (par ex.,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et  $\text{NH}_2\text{CH}[\text{NH}_2\text{PbI}_3$  [11]) devront inévitablement accentuer les recherche à propos de l'ingénierie du gap d'énergie des PFEO pour les applications photovoltaïques de haut rendement [1]. Celles-ci ne sont pas restreintes aux CS, mais peuvent être étendues aux mémoires optoélectroniques, photo-actuateurs et dosimètres, et même aux dispositifs à jonctions ayant des photocourants spin-polarisés dues à la combinaison du photovoltaïque avec d'autres propriétés, telles que la ferroélectricité, piézoélectricité, et même l'ordre multiferroïque [12, 13-15].

*L'*avancement technologique en tout domaine surtout en physique des matériaux, dépend du développement des nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont en général, basées sur des méthodes de calcul tel que la simulation numérique qui représente aux côtés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques, où elle permet en effet la résolution approchée des problèmes mathématiques qui ne peuvent pas être traités analytiquement. Ces techniques de calcul de la structure électronique, mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses et en particulier, les

méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes *ab-initio*, on trouve celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

*La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction, de ce fait, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites par la méthode FP-LAPW en utilisant différentes approximations (GGA, GGA+*U* et mBJ-GGA).*

*Cette thèse étudie les différentes propriétés électroniques, magnétiques et optiques du matériau double pérovskite à base d'oxydes et métaux de transition (BFCO)  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  appliqué aux cellules solaires en utilisant la méthode LAPW-FP avec le code Win2K, afin d'optimiser le rendement de conversion d'énergie de ces cellules. Parmi les propriétés étudiées ; le gap d'énergie approprié, le moment magnétique, le coefficient d'absorption de lumière et la constante diélectrique. Ce travail est subdivisé en quatre chapitres :*

*Dans le premier chapitre, nous exposerons des généralités sur les cellules solaires, leur principe de fonction basé sur un effet physique qui s'appelle l'effet photovoltaïque. Nous allons présenter également l'évolution de la technologie des cellules solaires qui a connu plusieurs générations selon la structure et le matériau utilisé.*

*Au second chapitre, nous présenterons des généralités sur les matériaux pérovskites notamment les deux types de ces matériaux simple et double. Aussi, nous*

allons présenter les différents critères de stabilité, le facteur de tolérance et l'ionicté des liaisons, en raison de l'état stable de ces matériaux. A la fin de ce chapitre, nous allons évoquer les différents domaines d'applications des matériaux pérovskites surtout en conversions photovoltaïques.

*Le troisième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description du code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de la double pérovskite.*

*Le quatrième est consacré à la discussion des résultats obtenus par les calculs réalisés avec le code Win2K sur le matériau double pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$ . Parmi les résultats présentés dans ce chapitre notant la structure énergétique influencée par les spins et les différentes densités d'états DOS. Par la suite, nous allons étudier l'effet de la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  sur les performances électriques d'une cellule solaire basée sur une couche absorbante (Active) de cette pérovskite, et en suite nous comparerons les différentes caractéristiques et les paramètres électriques de cette cellule avec ceux de la cellule solaire en silicium (Si).*

Enfin, nous allons terminer cette thèse par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur cet axe de recherche.

### **Références:**

- [1] Fan Zhen, Sun Kuan & Wang John 2015 "Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites" *Journal of Materials Chemistry A* **3** 18809-18828.
- [2] Gong J. Darling S. B. & You F. 2015 "Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts" *Energy & Environmental Science* **8** 1953-1968.
- [3] Xiao D. et al. 2010 "Half-Heusler Compounds as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators" *Physical Review Letters* **105** 096404.

- [4] LI F., Jennings J. R. & Wang Q. 2013 “Determination of Sensitizer Regeneration Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells” *ACS Nano* **7** (9) 8233-8242.
- [5] Dam H. H. et al. 2014 “Morphology Change and Improved Efficiency in Organic Photovoltaics via Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Templates” *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (11) 8824-8835.
- [6] Sun L., Koh Z. Y. & Wang Q. 2013 “PbS quantum dots embedded in a ZnS dielectric matrix for bulk heterojunction solar cell applications” *Advanced Materials* **25** (33) 4598-4604.
- [7] Chynoweth A. G. 1956 “Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate” *Physical Review* **102** (3) 705–714.
- [8] Glass A. M. et al. 1975 “Excited state polarization, bulk photovoltaic effect and the photorefractive effect in electrically polarized media” *Journal of Electronic Materials* **4** 915–943.
- [9] Ji W., Yao K. & Liang Y. C. 2010 “Bulk Photovoltaic Effect at Visible Wavelength in Epitaxial Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> Thin Films” *Advanced Materials* **22** (15) 1763–1766.
- [10] Nechache R. et al. 2015 “Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells ” *Nature Photonics* **9** 61–67.
- [11] Yang W. S. et al. 2015 “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange” *Science* **348** (6240) 1234–1237.
- [12] Guo R. et al. 2013 “Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect” *Nature Communications* **4** 1990.
- [13] Uchino K. 1998 “Materials issues in design and performance of piezoelectric actuators: An overview” *Acta Materialia* **46** (11) 3745–3753.
- [14] Gan B. K et al. 2008 “An Ultraviolet (UV) Detector Using a Ferroelectric Thin Film With In-Plane Polarization” *IEEE Electron Device Letters* **29** (30) 1215–1217.
- [15] Huang H. 2010 “Ferroelectric photovoltaics” *Nature Photonics* **4** 134–135.

# **Généralités sur les cellules solaires**

---





## **I.1. Introduction**

Le soleil est une source énergétique quasiment illimitée, il pourrait couvrir plusieurs milliers de fois notre consommation globale d'énergie. C'est pourquoi, l'homme cherche depuis longtemps à mettre à profit cette énergie importante et diffusée sur l'ensemble de la planète. Il est arrivé à réaliser cet objectif par le moyen dit cellule photovoltaïque où l'énergie électrique provenant d'une conversion photovoltaïque à partir de l'énergie solaire est devenue une alternative incontournable aux autres sources énergétiques en voie d'épuisement tel que le pétrole.

Dans ce chapitre, nous présenterons des généralités sur les cellules solaires, en commençant par un bref historique sur l'énergie renouvelable puis la présentation de l'effet photovoltaïque puisqu'il est le principe de base de fonctionnement de la cellule solaire. Nous allons également exposer le principe, les caractéristiques et les paramètres de la cellule solaire, ainsi que les différentes générations de cette cellule. Nous concluons ce chapitre par quelques avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.

## **I.2. Historique de l'énergie photovoltaïque:**

L'humanité connaît la force du soleil depuis toujours et il est intéressant d'observer comment l'utilisation d'énergie provenant du soleil a évolué. En réalité cette énergie telle que l'utilisation de la lumière ou du soleil est beaucoup plus ancienne. Il y a des milliers d'années, des civilisations différentes ont honoré le soleil comme un vrai dieu. En 212 avant JC, Archimède a utilisé le soleil pour arrêter la flotte romaine en servant des miroirs en bronze poli. Avec ces miroirs il a réussi à mettre le feu à la flotte à distance.

Plusieurs décennies ont séparé les premières applications spécifiques du photovoltaïque à la maturité technologique permettant un large accès à l'électricité.

Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque [1, 2, 3].

1839: La transformation de la lumière du soleil en courant électrique revient à cette date, le physicien français Edmond Becquerel a découvert le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est l'effet photovoltaïque.

1875: Werner Von Siemens a exposé devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire.

1905 : Albert Einstein a écrit que la lumière pouvait entrer à l'intérieur des atomes, et que la collision entre les photons et les atomes pouvait faire sortir des électrons de leurs orbites et permettre la création d'un courant électrique.

1912 : Albert Einstein sera le premier à expliquer le phénomène d'effet photovoltaïque, et reçoit le prix Nobel de physique en 1921 pour cette explication.

1954: Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettaient au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

1958: Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.

1983: La première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourait une distance de 4 000 km en Australie.

1995: Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se sont généralisés depuis 2001.

Actuellement la production mondiale de l'électricité à base d'énergie solaire est d'environ: 185.9 TWh [4].

### **I.3. Le principe de l'effet photovoltaïque :**

L'interaction du rayonnement avec les électrons du semiconducteur se manifeste, soit par une émission ou par une absorption :

- ✓ *L'émission* peut être spontanée ou stimulée. Dans la première, l'électron de la bande de conduction (BC) peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence (BV) avec émission d'un photon. Ce processus est mis à profit dans les émetteurs de rayonnements (diodes électroluminescentes LED). Dans la deuxième, le photon présent dans le semiconducteur peut induire la transition

d'un électron de BC vers un état vide de BV, avec émission d'un second photon de même énergie: processus mis à profit dans les lasers à semiconducteurs [5].

- ✓ *L'absorption fondamentale*, où le photon peut induire le saut de l'électron d'un état occupé de BV vers un état libre de BC : processus mis à profit dans les capteurs de rayonnement (tels que les cellules solaire dites photopiles). On rappelle que l'étude de l'interaction rayonnement-matière (échange d'énergie dans une CS) est mieux matérialisée par la représentation corpusculaire du rayonnement suggérée par Einstein: l'énergie du rayonnement n'est pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules appelées ensuite photons. L'énergie (en J) du photon est donc :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{I.1})$$

Où  $h$  est la constante de Planck (J.s),  $\hbar = h/2\pi$  et la constante de Planck réduite (constante de Dirac),  $\nu$  est la fréquence de la lumière (en Hz) et  $\omega$  est la fréquence angulaire ou la pulsation (en rad/s).

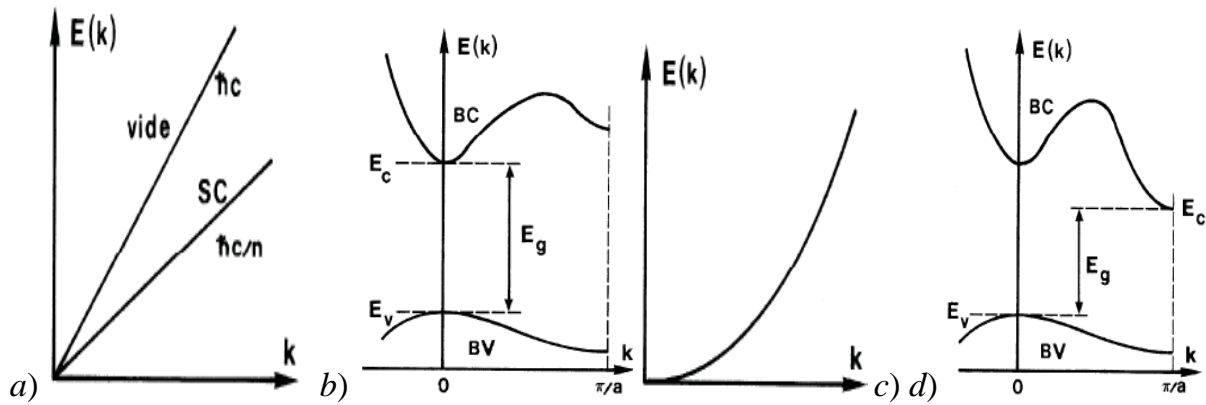
La relation de dispersion du photon (Figure I.1) relie l'énergie au vecteur d'onde :

$$E = \frac{\hbar c}{\sqrt{\epsilon_r} k} \quad (\text{I.2})$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière,  $k$  le vecteur d'onde du photon et  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative.

Si le rayonnement est caractérisé par sa longueur d'onde ( $\lambda$ ) dans le vide (ou l'air) mesurée en microns, le semiconducteur est caractérisé par son gap mesuré en électronvolt. L'étude des composants optoélectroniques mettent en jeu l'interaction énergie-longueur d'onde, pour traduire en  $eV$  la caractéristique d'un rayonnement définie en  $\mu\text{m}$  [5-6] :

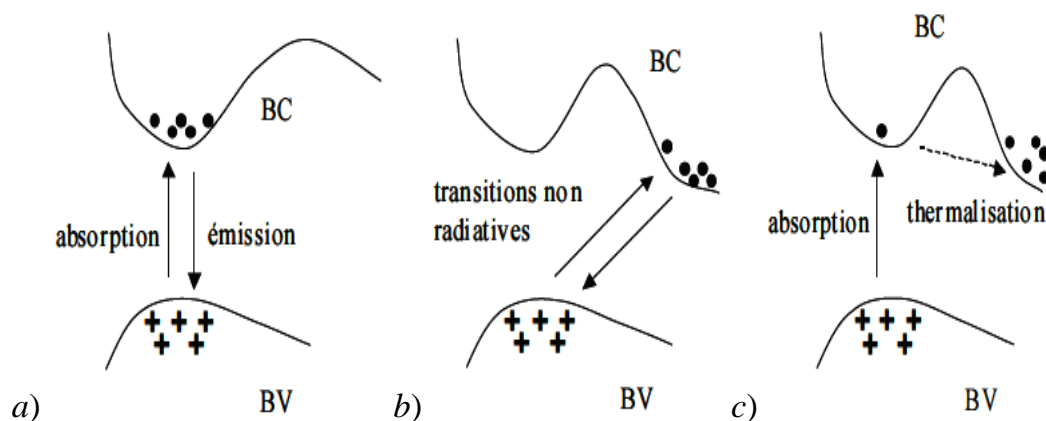
$$E = \frac{\hbar c}{\lambda}, \text{ ou encore : } E(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{I.3})$$



**Figure I.1** Courbes de dispersion, a) Photons dans le vide et dans le SC, b) Electrons dans le vide, c) Electrons dans un semiconducteur à gap direct, d) Electrons dans un semiconducteur à gap indirect [5].

Si le vecteur d'onde des photons est  $k=2\pi/\lambda$  (de l'ordre de  $10^{-3}\text{Å}^{-1}$ ), celui des électrons varie de zéro au centre de la zone de Brillouin à  $k_0 = \pi/a$  en bord de zone ( $a$  est le paramètre de maille du semiconducteur).  $a$  est de l'ordre de quelques Å, et le vecteur d'onde de l'électron de bord de zone est de l'ordre de  $1\text{Å}^{-1}$ . La courbe de dispersion du photon (Figure. I.1.a) est presque verticale, *i.e.*, si on exclut une petite zone très étroite autour de  $k=0$ , le vecteur d'onde du photon est toujours négligeable devant celui de l'électron.

La transition de l'électron entre les BV et BC (figure I.2), se fait donc avec conservation du vecteur d'onde: les transitions radiatives (accompagnées d'absorption ou d'émission d'un photon) sont verticales dans l'espace des vecteurs d'onde ( $k$ ) [5-8].



**Figure. I.2.** Transitions électroniques entre extremas BV-BC: a) SC à gap direct: transitions verticales (radiatives), b) SC à gap indirect: transitions obliques (radiatives au 1<sup>er</sup> ordre), c) Absorption directe de photons dans un SC à gap indirect [5].

#### I.4. Cellule photoconductrice :

Lorsqu'un semiconducteur (SC) est photo-excité, tout porteur excédentaire créé diffuse et se recombine: cas d'une cellule photoconductrice exploitant l'augmentation de conductivité électrique du SC, qui résulte de la création de porteurs sous éclairage (Fig. I.3). Une source de tension débite un courant  $I$  dans le semiconducteur par l'intermédiaire de deux contacts ohmiques. La variation du nombre de porteurs entraîne une augmentation de conductivité du matériau, donc de la conductance du barreau, et par suite du courant  $I$  et de la tension de sortie  $V_s$ .

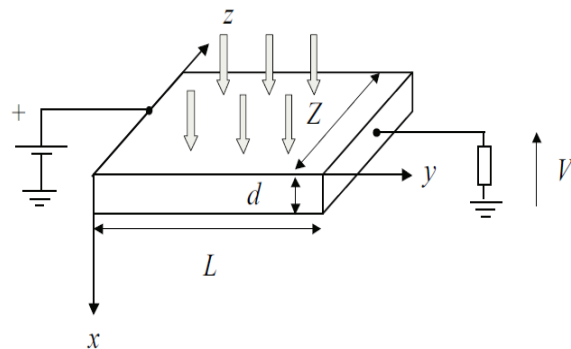


Figure. I.3. Principe d'une cellule photoconductrice [5].

#### I.5. La cellule solaire:

Une cellule solaire est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène [9]. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

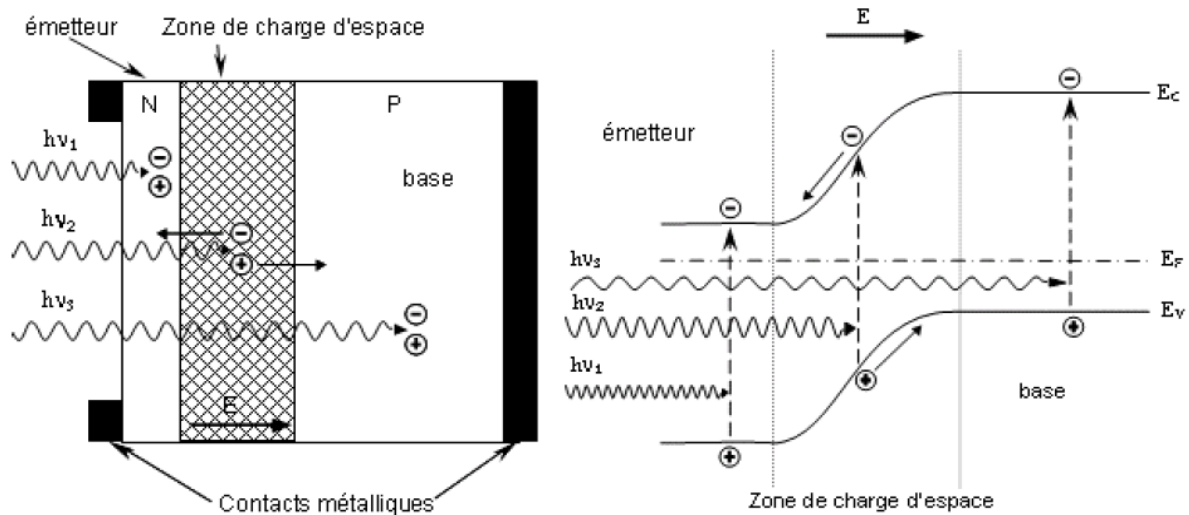
- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trous dans le matériau semi-conducteur.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron/trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus

souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure I-4.



**Figure I.4.** Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace (ZCE). Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires.

On aura un photocourant de diffusion.

- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créés par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération.

## I.6. Caractéristiques de la cellule solaire:

Les différentes cellules solaires ont des caractéristiques statiques non linéaires telles que la caractéristique courant-tension (Current-Voltage I-V), la caractéristique puissance-tension (Power-Voltage P-V) et la caractéristique puissance-courant (Power-Current P-I) comme le montre la figure I.5.

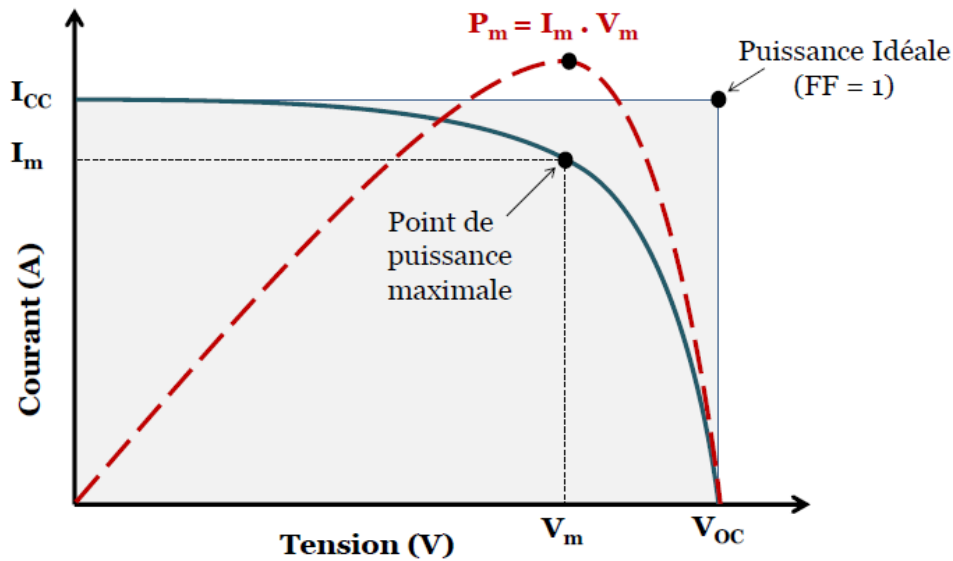


Figure I. 5. Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  (Ligne continue) et puissance (Ligne pointillée) d'une cellule solaire.

### I.7. Paramètres électriques de la cellule solaire :

Les différentes caractéristiques d'une cellule solaire (Figure I.5) sont exploitées pour extraire graphiquement les différents paramètres électriques essentiels de cette cellule. Ces paramètres sont liés avec le modèle de la cellule solaire. On considère qu'une cellule solaire idéale est équivalente à une diode parfaite avec une source de courant liée en parallèle comme le montre la figure suivante :

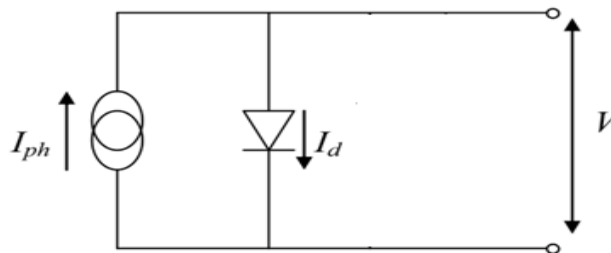


Figure I-6 : Schéma équivalent de la cellule solaire idéale.

#### I.7.1 Le photocourant $I_{ph}$ (courant de court-circuit, noté $I_{CC}$ (en anglais $I_{SC}$ ) :

L'évolution du courant  $I$  en fonction de la tension dans une diode est donnée par la relation suivante :

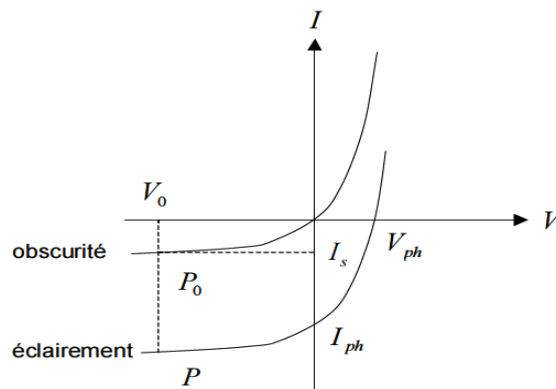
$$I = I_s(e^{eV/kT} - 1) \quad (\text{I.4})$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $V$  est la tension (photovoltage) aux bornes de la photodiode,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température (en °K).

Pour la cellule solaire, les différentes contributions s'ajoutent pour créer un photocourant résultant  $I_{ph}$  contribuant au courant inverse de la diode. L'expression (I.4) s'écrit alors :

$$I = I_s \left( e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) - I_{ph} \quad (\text{I.5})$$

La figure. I.7 illustre la caractéristique  $I(V)$  de la photodiode où  $I_{ph}$  est indépendant de la tension de polarisation. En pratique, on mesure soit  $I_{ph}$  débité par la diode, soit  $V$  apparaissant aux bornes de la diode.



**Figure. I.7.** Courant d'une cellule photovoltaïque (photodiode) [5].

En premier lieu, la diode est polarisée en inverse par une tension négative, notée  $V_0$ .

Si  $-V_0 \gg kT/e$ , l'expression (I.5) s'écrit alors :

$$I = -(I_s + I_{ph}) \quad (\text{I.6})$$

$I_s$  est en pratique très inférieur à  $I_{ph}$  (tel que le courant mesuré est égal au photocourant), donc proportionnel au rayonnement incident et de la surface de la cellule.

### I.7.2 Le photovoltage $V_{ph}$ (la tension de circuit-ouvert, notée $V_{CO}$ ) :

C'est la tension maximale aux bornes de la cellule à courant nul ( $I = 0$ ). En mode photovoltaïque, la diode se connecte aux bornes d'un voltmètre, le courant est donc nul. Alors, la tension est égale au photovoltage ( $V=V_{ph}$ ), et l'expression (I.5) donne :

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} \ln(1 + I_{ph} / I_s) \quad (\text{I.7})$$

$V_{ph}$  varie alors logarithmiquement avec  $I_{ph}$ , et par conséquent avec la variation de la température et l'intensité du rayonnement.



### I.7.3 Puissance débitée par une cellule solaire :

La puissance que peut fournir une cellule solaire est donnée par le produit entre le courant  $I$  et la tension  $V$  de cette cellule :

$$P = VI = V \left[ I_{ph} - I_s (e^{eV/kT} - 1) \right] \quad (I.8)$$

La puissance  $P$  est maximum au point  $P_m$  (Maximum Power Point MPP), obtenue pour un courant et une tension optimaux ( $I_{max}$ ,  $V_{max}$ ) figure I.5. Cette puissance est définie par  $dP/dV=0$ , soit l'égalité :

$$I_{ph} - I_s (e^{eV/kT} - 1) - I_s \frac{eV}{kT} e^{eV/kT} = 0 \quad (I.9)$$

Au point  $P_m$ , la tension  $V_m$  et le courant  $I_m$  sont donnés par :

$$\left[ 1 + \frac{eV_m}{kT} \right] e^{\frac{eV_m}{kT}} = 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (I.10)$$

Et,

$$I_m = I_s \frac{eV_m}{kT} e^{eV_m/kT} \quad (I.11)$$

La puissance débitée, donnée par le produit  $V_m I_m$ , s'écrit donc :

$$P_m = V_m I_m = F_F V_{CO} I_{CC} \quad (I.12)$$

Où  $F_F$ ,  $V_{CO}$  et  $I_{CC}$  sont respectivement, le facteur de remplissage (dit encore facteur de forme), la tension à sortie ouverte (Open Circuit Voltage) et le courant à sortie court-circuitée (Short circuit Current).

### I.7.4 Le facteur de forme $F_F$ (facteur de remplissage) :

Ce facteur désigne le rapport entre puissance maximale fournie ( $P_{max}$ ) et le produit  $I_{CC} V_{CO}$  comme illustre la relation suivante :

$$F_F = \frac{P_{max}}{I_{CC} V_{CO}} \quad (I.13)$$

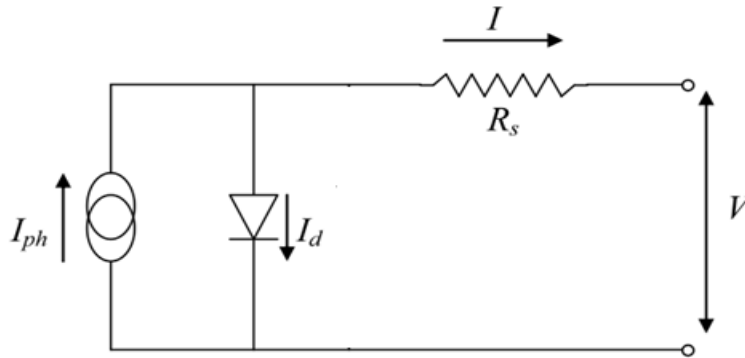
$F_F$  est le facteur de remplissage mesurant le caractère rectangulaire de la courbe  $I(V)$ . Il est toujours inférieur à 1 en raison de l'influence de la tension aux bornes de la jonction  $V_j$  et la résistance série de la diode  $r_s$ , le courant et la tension de sortie sont donnés par :

$$I = I_{ph} - I_s (e^{V_j/kT} - 1), \text{ et } V = V_j - r_s I \quad (\text{I.14})$$

La caractéristique  $I(V)$  de la cellule solaire est alors donnée par :

$$I = I_{ph} - I_s (e^{[V+r_s I]/kT} - 1) \quad (\text{I.15})$$

Cette expression est adaptée au modèle à quatre paramètres (L4P) (Modèle empirique) présenté par le schéma équivalent suivant de la cellule solaire :



**Figure I.8.** Schéma équivalent du modèle à quatre paramètres (L4P) [10].

### 1.7.5 Le rendement de conversion ( $\eta$ ) :

Le rendement de la cellule solaire est défini par le rapport entre la puissance maximale ( $P_{max}$ ) et la puissance du rayonnement solaire incident ( $P_{in}$ ) sur la cellule solaire [6] :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF I_{CC} V_{CO}}{P_{in}} \quad (\text{I.16})$$

L'équation (I.16) montre que les performances d'une cellule solaire résultent des valeurs des paramètres  $I_{CC}$ ,  $V_{CO}$  et  $F_F$ . Ceux-ci sont fonctions d'une part de propriétés spécifiques du matériau telles que le gap ( $E_g$ ), les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et de réflexion ( $R$ ), la longueur de diffusion ( $L_D$ ) des porteurs ou la vitesse de recombinaison en surface ( $v$ ), et d'autre part de paramètres technologiques tels que la profondeur de la jonction, la largeur de ZCE ( $w$ ) ou la présence de résistances parasites. La nature et la valeur du gap jouent un rôle majeur: par exemple, le GaAs à gap direct a un  $\alpha$  bien supérieur à celui du Si à gap indirect. Dans le GaAs, les photoporteurs sont donc créés sur une plus faible profondeur (1 à 2  $\mu\text{m}$ ) que dans Si (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ). Il en résulte que dans GaAs la vitesse de recombinaison en surface et la profondeur de jonction jouent un rôle plus important que dans Si. En

revanche, les recombinaisons sur le contact arrière jouent un rôle plus important dans le second que dans le premier. Quant à la valeur de  $E_g$  elle conditionne la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  à travers la hauteur de barrière de la jonction, et le courant de court-circuit  $I_{CC}$  à travers le taux de recouvrement du spectre solaire et de la réponse spectrale de la diode.  $V_{CO}$  est d'autant plus grand et  $I_{CC}$  d'autant plus petit que le gap est grand. Enfin le facteur de forme  $F_F$  est fonction de la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$  et des résistances série  $r_s$  et shunt  $r_{sh}$  de la diode.  $F_F$  est d'autant plus grand que  $V_{CO}$  et  $r_{sh}$  sont grands et que  $r_s$  est petit. Un bon facteur de forme nécessite  $r_s < 1 \Omega \text{cm}^2$  et  $r_{sh} > 10^4 \Omega$ .

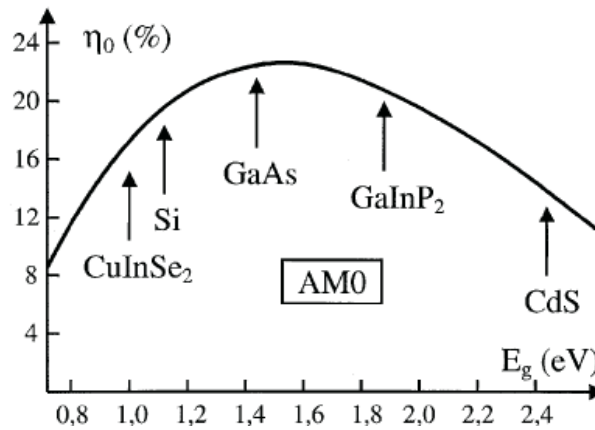
L'autre paramètre 'figure de mérite' est la résistance aux rayonnements cosmiques (applications spatiales), qu'on mesure par le rapport des rendements de la cellule en début de vie (Beginning Of Life) et la fin de vie (End Of Life) du satellite.

Le rendement de conversion limite  $\eta_0$  d'une cellule solaire peut être calculé quand tout photon d'énergie supérieure au gap crée une paire électron-trou ( $R=0$ ) si la diode est idéale ( $r_s \sim 0$ ,  $r_{sh} \sim \infty$ ). La tension  $V_{CO}$  et le courant  $I_{CC}$  sont respectivement donnés par l'expression (I.7) et le photocourant résultant  $J_{ph} \approx e\phi$ , tel que  $\phi = (1-R) \phi_0 \equiv \phi_0$  ( $\phi_0$ : flux de photons incidents,  $\phi$ : flux de photons d'énergies supérieures au gap du matériau  $E_g$ ), le rendement s'écrit alors [5]:

$$\eta_0 = \frac{F_F \phi_0 kT \cdot \ln(e\phi_0 / J_s + 1)}{\int_0^{\infty} \phi_0(E) E dE} \quad (\text{I.17})$$

Où  $\phi_0(E)$  est le flux de photons d'énergie  $E$  et l'intégrale de ce flux  $\phi_0 = \int_{E_g}^{\infty} \phi_0(E) dE$  sur tous les photons d'énergie supérieure à  $E_g$ . Si on suppose que tout autre paramètre est indépendant du gap, la variation de  $\eta_0$  avec  $E_g$  peut ainsi se représenter en Figure (I.9). Avec une résistivité de Si d'environ  $1 \Omega \text{cm}$ , le maximum de  $\eta_0$  se situe près de 1,5 eV avec une valeur de l'ordre de 22%. Lorsque  $E_g$  s'éloigne de part et d'autre de la valeur optimale et idéale de 1,5 eV,  $\eta$  diminue. Du côté des hautes énergies, cette diminution résulte du fait que le matériau devient transparent à une fraction croissante du spectre solaire ainsi le flux  $\phi_0$  diminue. Du côté des basses énergies, certes  $\phi_0$  augmente, mais  $\eta$  diminue car de plus en plus de photons absorbés ont des énergies

bien supérieures à  $E_g$ . Or la transformation directe d'énergie optique en énergie électrique est un phénomène quantique, un photon crée une paire électron-trou. Ainsi, même si le rendement quantique est égal à 1, le rendement énergétique n'est pas pour autant égal à 1.



**Figure. 1.9.** Rendement d'une cellule solaire (pour différents matériaux) [5].

Les photons de haute énergie  $h\nu \gg E_g$ , transportent plus d'énergie optique que les photons de basse énergie  $h\nu \sim E_g$  mais ne créent pas davantage de paires électron-trou que ces derniers. Ils créent des porteurs chauds, qui participent aux phénomènes de conduction électrique après thermalisation aux extremas de bande. Cette thermalisation correspond à une perte de l'excès d'énergie optique du photon qui se retrouve dans le cristal sous forme thermique. On réduit cet effet en empilant des cellules de gaps différents, qui échantillonnent le spectre solaire (cellules multicolores). Soit  $n$  l'indice de réfraction du matériau; pratiquement, l'effet du coefficient de réflexion  $R = (n-1)^2/(n+1)^2 \sim 30\%$  est minimisé par le dépôt sur la face frontale, d'une couche anti-réfléchissante [5-11].

### I.8. Générations de la cellule solaire :

L'objectif de la recherche dans le domaine du photovoltaïque est bien sûr d'améliorer le rendement des cellules tout en maintenant voir en diminuant le coût de fabrication de ces cellules. Différentes technologies existent et sont généralement classées en trois générations dont les caractéristiques sont résumées dans le schéma suivant [12].

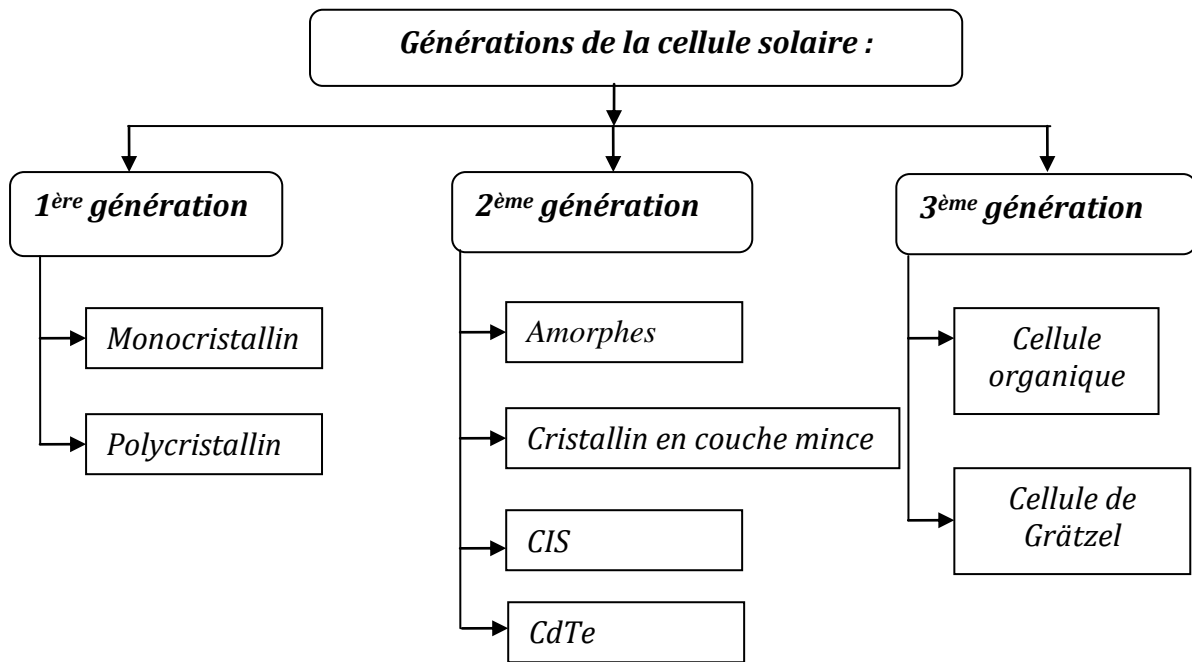


Figure I.10. Différentes générations de la cellule solaire.

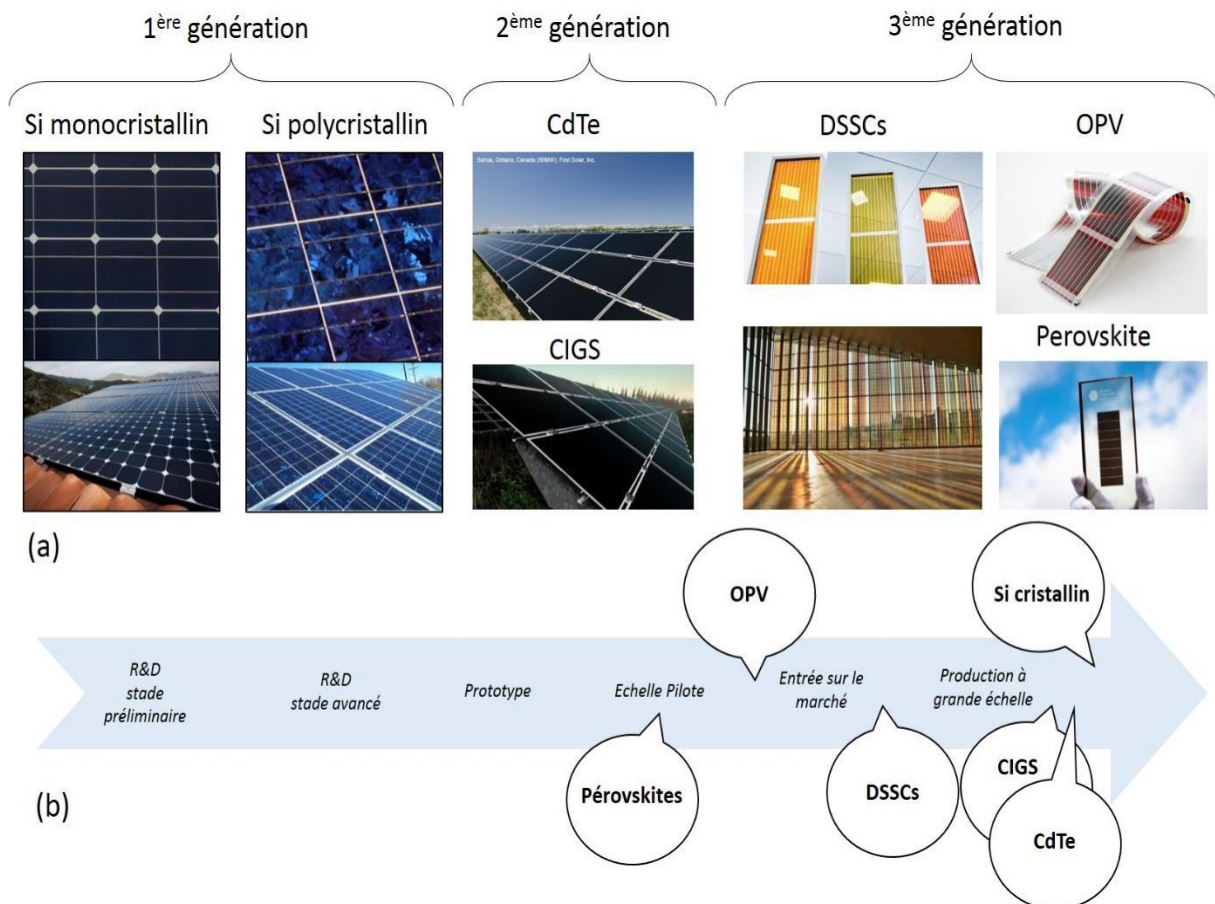


Figure I.11 (a) Exemples de technologies photovoltaïques (b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques [13]

### I.8.1. Première génération :

Elle concerne les cellules solaires classiques du silicium massif (c-Si) de substrat à épaisseur supérieure à 100  $\mu\text{m}$ . Pour ses deux types monocristallin et multi-cristallin, la technologie de cette génération est mature et bien maîtrisée. Elle présente une production mondiale d'environ 84 % du marché PV (37% monocristallin, 2% ruban et 45% multi-cristallin) [14-15]. Son rendement se situe dans la fourchette 15-26 % (Tableau I-1).

Cellule solaire (date)	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Rendement (%)	Centre de test
Silicium monocristallin (07/2016)	180,43	26,3 $\pm$ 0,5	FhG-ISE <sup>a</sup>
Silicium multicristallin (11/2015)	242,74	21,3 $\pm$ 0,4	FhG-ISE

*Tableau I-1 : Cellules solaires de la 1<sup>ère</sup> génération [14-16] <sup>a</sup>FhG-ISE: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme.*

- Si monocristallin : qu'on prépare par dépôt de couches «atome par atome», par épitaxie. Il a l'avantage d'avoir un très bon rendement (150W/cm<sup>2</sup> en plein soleil), et une très longue durée de vie, mais de coût élevé, et de rendement faible sous faible éclairement. Il trouve ses applications dans les panneaux solaires utilisés dans les domaines d'aérospatial et en militaire.
- Si poly cristallin de rendement  $\eta \sim 14$  à 18% (en 2015). Il est préparé par chauffage du Si amorphe suivi d'un refroidissement (cristallin par domaine). Son avantage est le bon rendement (à 100W/cm<sup>2</sup> en plein soleil), moins cher que le monocristallin, mais de rendement limité sous faible éclairement. Il se trouve dans les panneaux solaires utilisés maintenant quasiment par tout les particuliers où  $\eta \sim 16$  à 24% (2015) [11].

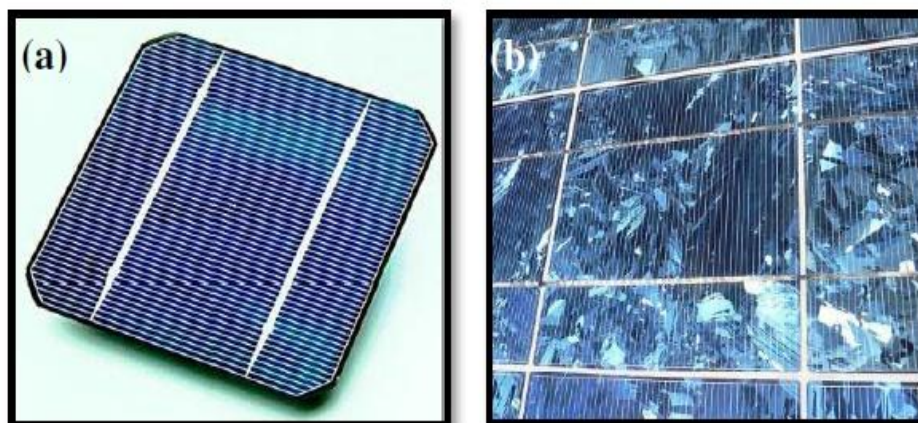


Figure I.12: Cellules (a) monocristallines et (b) poly-cristallines [12-17].

### I.8.2. Deuxième génération :

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50  $\mu\text{m}$  utilisant le silicium amorphe ou des matériaux de composés III-V comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), le di-séléniure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInSe}_2$ ) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il est possible de réduire les coûts de production de ces types de cellules solaires par rapport à la première génération. De plus, elles sont flexibles et leur utilisation est plus variée. Cependant, les étapes de production exigent plus d'énergie car on utilise des procédés sous vide et des traitements à haute température (Tableau I-2).

Cellule solaire (date)	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Rendement (%)	Centre de test
GaAs (05/2012) <sup>b</sup>	0,9927	28,8 $\pm$ 0,9	NREL
CIGS (04/2014) <sup>a</sup>	0,9927	21,0 $\pm$ 0,6	FhG-ISE
CdTe (08/2014)	1,0623	21,0 $\pm$ 0,4	Newport
Silicium amorphe (07/2014) <sup>c</sup>	1,001	10,2 $\pm$ 0,3	AIST

Tableau I-2. Exemples de cellules solaires de la 2<sup>ème</sup> génération [14-16]; <sup>a</sup>FhG-ISE; <sup>b</sup>NREL: National Renewable Energy Laboratory; <sup>c</sup>AIST: Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

- Cellule à Si amorphe : projection du Silicium sur du verre. C'est ce qui est utilisé pour les montres ou les calculatrices. Il a l'avantage de fonctionner sous faible

éclairage, mais cher et sensible à la température, de faible rendement et se détériore rapidement. On l'applique aux panneaux solaires déroulables.



**Figure I.13 :** Cellule en silicium amorphe [12-17].

- Cellule Tandem: préparée d'un mélange de Si cristallin et de Si amorphe absorbant dans des domaines spectraux différents. Elle est dotée de l'avantage du bon rendement (29%) et la haute sensibilité sur une large plage de longueurs d'onde, mais présente l'inconvénient du coût très élevé. Elle est appliquée aux panneaux solaires de spectre étendu, et de haute efficacité, en aérospatial surtout [8].
- Cellule CIS : Les cellules de CIS sont des matériaux très prometteurs pour la conversion PV avec une bande interdite de 1 eV (Figure I.14). Cependant, la substitution partielle d'atomes d'indium par des atomes de gallium permet d'augmenter la valeur de bande interdite jusqu'à 1,7 eV. Le rendement record obtenu avec le matériau CIGS est de 20,4 % [18].



**Figure I.14:** Cellules de CIGS [19]



- Cellule CdTe : la première cellule solaire à base de CdTe a été fabriquée principalement par la société ‘‘ First Solar ‘‘ (Figure I.15). Un rendement record d’environ 21,5 % a été obtenu en février 2015. Cependant, la présence de cadmium, qui est un matériau toxique, et la rareté du tellure risquent de limiter fortement leur développement malgré un rendement très intéressant [18].



*Figure I.15: Cellules de CdTe [12-20].*

### ***I.8.3. Troisième génération :***

Il y a beaucoup de recherche en cours dans le photovoltaïque pour des types de cellules qui peuvent dépasser le rendement de 20%, ce qu'on appelle les cellules solaires de la 3<sup>ème</sup> génération. Cette génération est basée sur la variété de nouveaux matériaux en dehors du silicium, y compris des nanotubes, les cellules à concentration, des fils de silicium, des encres solaires en utilisant des technologies de presse d'impression classiques, des colorants organiques et des polymères. À l'heure actuelle, la plupart des travaux sur les cellules solaires de la 3<sup>ème</sup> génération est réalisée en laboratoire, et en cours d'élaboration par les nouvelles entreprises car le coût de production reste élevé. Ces cellules ne sont pour la majorité qu'à l'état d'expérimentation (Tableau I-3).

Cellule solaire (date)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Rendement (%)	Centre de test
Colorante (Dye-sensitised) (09/2012)	1,005	11,9 ± 0,4	AIST
Organique (10/2015)	0,992	11,2 ± 0,3	AIST
InGaP/GaAs/InGaAs (multijonction) (02/2013)	1,047	37,9 ± 1,2	AIST
Perovskite/Si (monolithique) (08/2016)	0,990	23,6 ± 0,6	NREL
GaInP/GaAs;GaInAsP (à concentration) (10/2014)	0,0520	46,0 ± 2,2	AIST

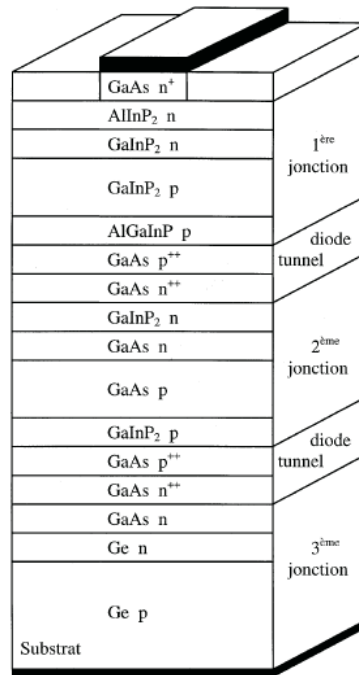
*Tableau I-3 : Exemples de cellules solaires de la 3<sup>ème</sup> génération [14-16].*

- Cellules organiques : Ce genre de cellules se compose d'une couche active, constituée à son tour de plusieurs couches de polymère (Figure I.16). Cette couche active est prise en sandwich entre deux couches conductrices. Généralement, une de ces couches est transparente d'une épaisseur ne dépassant pas les 10 nm. Elles sont encore à l'état de recherche avec des rendements ne dépassant pas 5 % [21].



*Figure I.16: Cellules solaires organiques [22].*

- Cellules multi-jonction (telles que les cellules multi colores, Figure I.17), qu'on prépare d'un mélange de Si cristallin et d'autres semi-conducteurs absorbant dans des domaines spectraux différents. Elles ont l'avantage d'avoir un excellent rendement (42%, 2015) et une sensibilité très élevée sur une large plage de longueurs d'onde, mais présentent l'inconvénient du coût extrêmement élevé, bien qu'elles se trouvent appliquées aux panneaux solaires de spectres étendus, de haute efficacité, utilisés en domaines de l'aérospatial et en militaire [5].



*Figure I.17. Structure des cellules multicolores [5].*

- Cellules solaires à colorant (de Grätzel): Elles sont développées dans le début des années 90 par le Pr Grätzel et son équipe de recherche, s'inspirant du phénomène de la photo-synthèse. Elles se caractérisent par leur simple fabrication, leur longue durée de vie et leur stabilité au fil des années (Figure I.18). Actuellement, ce genre de cellules représente un rendement de 10,4 % en laboratoire obtenu par la société Sharp [21, 23-24].



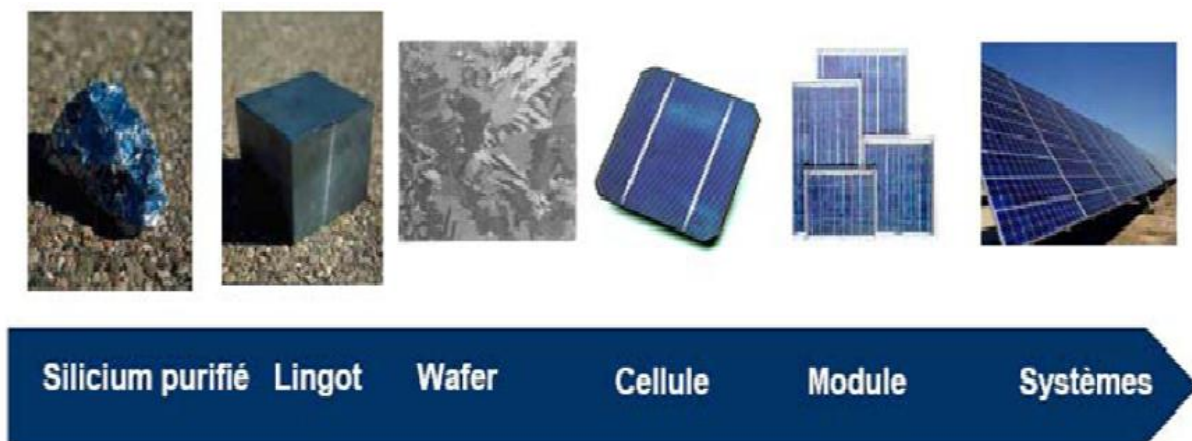
*Figure I.18: Cellules solaires à colorant [25]*

### **I.9. Panneaux solaires (Générateur Photovoltaïque GPV) :**

On ne peut pas considérer les cellules photovoltaïques comme simples générateurs d'énergie électrique en remplacement d'un réseau. Par l'association des cellules solaires PV en série (ce mode permet l'augmentation de la tension de l'ensemble et donc d'accroître la puissance de l'ensemble) ou en parallèle (ce mode permet

l'augmentation du courant de l'ensemble et la même chose d'accroître la puissance de l'ensemble), on peut former un module photovoltaïque (Panneau photovoltaïque) considéré comme un générateur photovoltaïque GPV selon les besoins des applications visées [26].

L'association étroite de ces modules à plusieurs composants a pour but de former un système (champ) photovoltaïque complet pour une application bien spécifique correspondante à un besoin défini comme le montre la figure I-19 [27]:

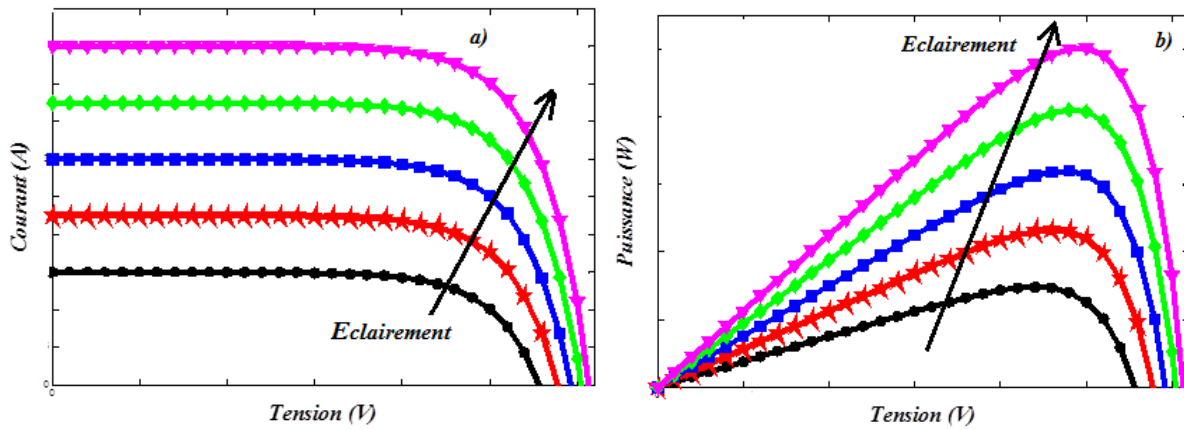


*Figure I- 19 : Le passage d'une cellule à un champ photovoltaïque.*

### **I.10. Influence de la température et de l'éclairement :**

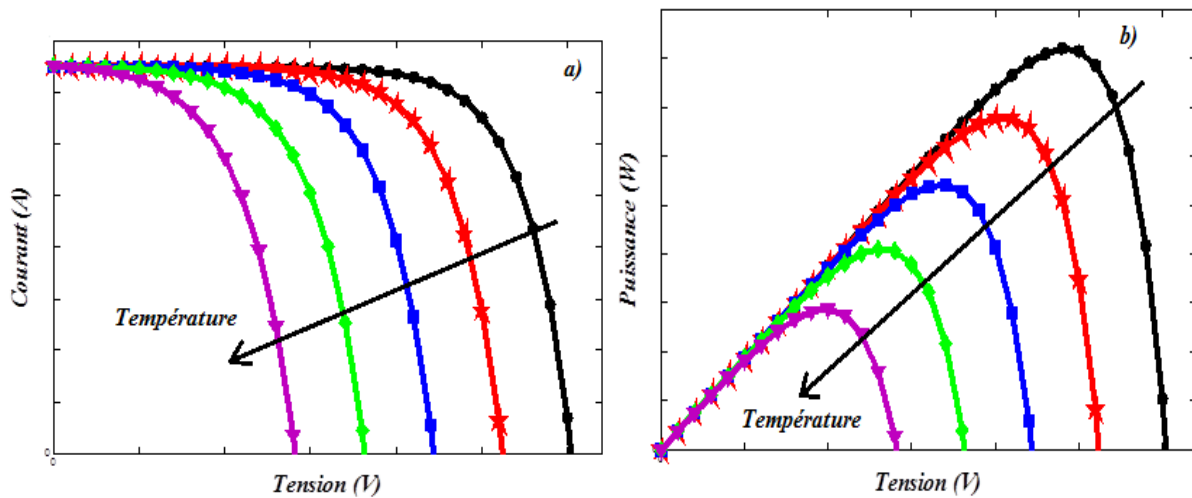
La caractéristique d'une cellule solaire (ou d'un générateur photovoltaïque GPV) est directement dépendante de l'éclairement et de la température.

Les variations du courant et de la puissance en fonction de la tension pour différents niveaux d'éclairement à température maintenue constante, figure I-20, montrent clairement l'existence de maxima sur les courbes de puissance correspondant aux Points de Puissance Maximale  $P_{max}$ . Lorsque l'éclairement (l'irradiation) varie pour une température donnée, le courant de court-circuit  $I_{cc}$  varie proportionnellement à l'irradiation. Dans un même temps, la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  (à vide) varie très peu [28].



**Figure I-20 :** Evolution de la caractéristique  $I(V)$  (a) et  $P(V)$  (b) en fonction de l'irradiation.

La température est un paramètre très important dans le comportement des cellules solaires, elle a également une influence sur la caractéristique d'un générateur PV. La figure I-21 présente la variation des caractéristiques d'une cellule PV en fonction de la température à un éclairement donné ( $\text{W.m}^{-2}$ ).



**Figure I-21 :** Evolution de la caractéristique  $I(V)$  (a) et  $P(V)$  (b) pour différentes températures.

Par contre, si la température croît à irradiation constante, la tension à vide  $V_{co}$  décroît avec la température. Plus la température est élevée plus  $V_{co}$  est faible et le courant de court-circuit  $I_{cc}$  augmente avec la température. Cette hausse est nettement moins importante que la baisse de tension. L'influence de la température sur  $I_{cc}$  peut être négligée dans la majorité des cas [28].

La température et l'éclairement sont donc les deux principaux paramètres qui vont modifier la caractéristique d'un générateur PV. Ces deux paramètres devront donc être étudiés avec soin lors de la mise en place d'une installation PV.

### **I.11 Impacts techno/socio-économiques de l'énergie solaire sur l'environnement/homme :**

L'énergie photovoltaïque, étant donnée renouvelable, est considérée comme une énergie propre et durable. Nous montrons ici les arguments en faveur de cette affirmation, car le recours à cette énergie est certainement un progrès, tant en termes d'impacts sur l'homme que sur la planète.

- L'énergie du soleil est la source la plus renouvelable de toutes [10-29].
- Le silicium est un des matériaux les plus abondants de la croûte terrestre, et le plus employé à l'heure actuelle, donc l'énergie solaire photovoltaïque préserve les ressources naturelles.
- L'utilisation du photovoltaïque réduit la quantité d'énergie consommée pour produire de l'électricité, ce que l'on appelle l'énergie grise, en comparaison des autres méthodes de production. On estime aujourd'hui qu'un panneau solaire produit en quelques années seulement 4 à 6 fois (selon les technologies) l'énergie qui a été nécessaire à sa fabrication [10-29].
- La fabrication des panneaux solaires utilise en grande partie des matériaux recyclables ou revalorisés. Le silicium provient souvent des rebuts de l'électronique comme le verre support et l'aluminium des encadrements et des fixations mécaniques qui sont des matériaux bénéficiant déjà de filières de recyclage bien développées.
- La production d'électricité par un générateur photovoltaïque n'émet pas de gaz à effet de serre et ne génère pas de pollution comparable à celle des modes de production traditionnels. En 2030, selon l'EPIA, l'Association Européenne de l'Industrie Photovoltaïque, la cellule photovoltaïque permettra de réduire les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> de 1,6 milliard de tonnes par an, soit l'équivalent de 450 centrales au charbon d'une puissance moyenne de 750 MW [10-29].

- C'est une énergie fiable et durable : les générateurs photovoltaïques sont modulaires, faciles à mettre en œuvre et à entretenir. Ils n'ont que très peu d'usures intrinsèques. Leur durée de vie est de 20 à 30 ans.
- Cette industrie minimise les déchets toxiques. La pollution émise lors de la fabrication des cellules solaires est relativement faible (sauf en ce qui concerne certains matériaux à risque comme le cadmium). Il n'y a absolument aucune émission toxique lors de la génération d'électricité par les panneaux solaires.
- C'est une technologie qui favorise la santé publique. En particulier dans les pays à faible densité de population, souvent mal électrifiés, la production de froid de la cellule photovoltaïque permet la conservation des aliments, des médicaments et des vaccins, et contribue ainsi à l'hygiène et à la santé dans les pays défavorisés. De même, le pompage solaire et les systèmes de purification d'eau améliorent l'accès à l'eau potable.
- C'est une technologie qui favorise le développement humain. En apportant l'électricité dans des endroits reculés, le photovoltaïque améliore considérablement le niveau de vie des habitants : l'éducation est meilleure avec une école éclairée et équipée d'un ventilateur, et d'un téléviseur ; l'agriculture est facilitée par les possibilités d'irrigation, de travail mécanique (moulin à grains par exemple) ; le travail des artisans est encouragé par la présence d'électricité (pour les machines à coudre, les outillages, l'éclairage du soir, etc.) [10-29].
- En conséquence, cette technologie évite l'exode rural et l'urbanisation massive difficiles à gérer dans certains pays, qui ne sont pas en mesure de fournir des emplois et des habitations décentes à tous ces migrants.
- Dans la mesure où l'on constate généralement un lien direct entre l'augmentation du niveau de vie et la chute de la natalité, le photovoltaïque contribue indirectement à la régulation de la surpopulation mondiale.
- Dans les pays producteurs de panneaux solaires mais aussi un peu partout où ils sont vendus, installés, entretenus ; le photovoltaïque génère de l'activité économique et des emplois [10-29].

### **I.12 Avantages et inconvénients d'un système photovoltaïque :**

Le système photovoltaïque a beaucoup d'avantages [30] :

- Energie solaire inépuisable.
- Carburant gratuit.
- Energie solaire fournissant de l'électricité aux zones rurales les plus isolées ;
- Panneaux solaires demandant très peu d'entretien ;
- Panneaux solaires silencieux et non dérangeants ;
- Panneaux solaires recyclables.

Malgré cela, les sources photovoltaïques présentent aussi quelques inconvénients:

- Tributaires aux conditions météorologiques : les sources photovoltaïques ne fonctionnent pas quand l'énergie solaire n'est pas disponible ;
- Fabrication du module PV qui relève de la haute technologie ;
- Coût : l'installation PV nécessite des investissements d'un coût élevé ;
- Rendement : le rendement de conversion d'un module PV est faible ;
- Taille des installations : L'énergie solaire n'est pas compétitive lorsqu'il s'agit d'une production importante d'énergie, parce qu'elle nécessite une grande surface.

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons évoqué une étude sur la cellule solaire puisqu'elle est l'élément de conversion de l'éclairement solaire en énergie électrique. Cette étude montre que les performances de la cellule solaire dépendent essentiellement des matériaux par lesquelles cette cellule est conçue. Parmi les matériaux utilisés pour élaborer les cellules solaires, les matériaux pérovskites. Ces derniers seront étudiés dans le chapitre suivant en détaillant leurs applications dans le domaine photovoltaïque.



**Référence :**

- [1]. BRAHAMI IMEN SOUHILA. " *Optimisation du fonctionnement d'un générateur photovoltaïque par guidage automatique des panneaux solaires*" Thèse Doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbes, 2018.
- [2]. Borni, Abdelhalim. " *Etude et régulation d'un circuit d'extraction de la puissance maximale d'un panneau solaire*" Mémoire de magister, Université de Constantine 2009.
- [3]. Benchikh Elhoucine Hanane. " *Simulation numérique de modèle de collecteur Hybride Photovoltaïque/Photothermique*", Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, 2009.
- [4]. Samia Harrouni, " *Énergie Solaire Photovoltaïque* ", Cours SONELGAZ, Ecole technique de Blida, 2011.
- [5] H. Mathieu et H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6<sup>ie</sup> édition, Dunod, 2009.
- [6] S. Sze, Physics of semiconductor devices, John Willey & Sons, 2nd Edition, 1981.
- [7] Stefan C.W. Krauter, Solar electric power Generation - Photovoltaic Energy Systems, Edition Springer, 2006.
- [8] Emmanuel Rosencher et Borge Vinter, Optoelectronics, edition Cambridge University Press, 2004.
- [9]. Nichiporuk Oleksiy " *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités*" Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005
- [10] Christian VAUGE et Marc BELLANGER – L'Aube des énergies solaires. Hachette, 1984 (de la pédagogie du soleil et des premières photopiles : un retour aux sources de l'énergie solaire).
- [11] A. Krier (Ed.), Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics, (Springer series in optical sciences), Springer-Verlag, 2006.

- [12]. Rafiaa KIHAL “ Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d’étain pour des cellules photovoltaïques” Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [13]. Raphaëlle Belchi “Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO pour le photovoltaïque” Thèse de doctorat, l’Université Paris-Saclay, 2019.
- [14]. Mekemeche Abdelkader” Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes” Thèse de doctorat, L’Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [15]. [http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE-034C-457B-8B2B-39AFCFED04E6/ForContractor\\_721\\_Solar\\_Photovoltaic\\_Technology\\_e\\_09\\_FINAL-update-2-s.pdf](http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE-034C-457B-8B2B-39AFCFED04E6/ForContractor_721_Solar_Photovoltaic_Technology_e_09_FINAL-update-2-s.pdf).
- [16]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/imgmod/bbrc1b.gif>
- [17]. [http://www.sunflower-solar.com/index\\_fr.php?act=content&scheduler\\_id=3629](http://www.sunflower-solar.com/index_fr.php?act=content&scheduler_id=3629)
- [18]. V. Foncrose, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$  par impression d’encre, Thèse de Doctorat de l’Université de Toulouse, (2015).
- [19]. P. Pière, Optimisation du transfert d’énergie dans les systèmes photovoltaïques, Thèse de Doctorat de l’Université de Metz, (2011).
- [20]. <http://clusters.wallonie.be/tweed-fr/nouveau-record-d-efficacite-pour-une-cellule-solaireen-cdte.html?IDC=3441&IDD=37729>
- [ 21]. M. Mimoune, Etude des capteurs photovoltaïques basés sur les nanotechnologies, Thèse de Doctorat de l’Université de Québec, (2016).
- [22]. <https://lenergeek.com/2016/02/17/cellules-solaires-organiques-heliatek-atteint-unrendement-record/>.
- [23] B. Polteau, Etude de semiconducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Thèse de l’Université de Rennes 1, (2016).

[24] <https://lenergeek.com/2016/02/17/cellules-solaires-organiques-heliatek-atteint-unrendement-record/>

[25] M. Grau, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres, Thèse de Doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2012).

[26]. MEZIANI Zahra. " *Modélisation de modules photovoltaïques* " Mémoire de Magister ; Université de Batna Année Universitaire 2012.

[27].BELKHIER Youcef et AIT MAHDI M. Amine. " *Modélisation et Simulation D'un Système Photovoltaïque* ", Université A. MIRA-BEJAIA, 2017.

[28].HELALI KAMELIA " *Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative*" Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2012.

[29] Anne LABOURET et Michel VILLOZ – *Énergie solaire photovoltaïque*. Dunod, 4e édition, 2009.

[30].M. Zandi, " *Contribution au pilotage des sources hybrides d'énergie électrique* ", Thèse Doctorat ; NANCY Université - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.

# **Matériaux pérovskites**

---



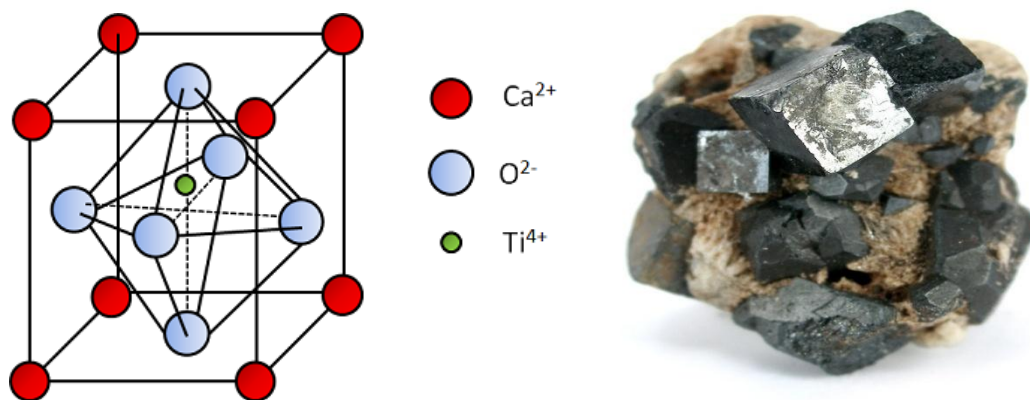
## II.1. Introduction

Le mot pérovskite correspond à une structure de matériau du type  $ABO_3$  et a été pour la première fois employé pour le minéral  $CaTiO_3$ . Cette structure découverte par le minéralogiste allemand Gustav Rose en 1839 est décrite par le minéralogiste russe Lev A. Perovski, qui lui a donné son nom (nommée en son hommage).

Dans ce chapitre, nous étudierons les deux matériaux pérovskites simple et double les plus utilisées dans le domaine de l'optoélectronique, leurs différentes structures cristallines ainsi que leurs applications notamment en cellules solaires.

## II.2. Présentation des pérovskites :

La famille des pérovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. Les pérovskites tirent leur nom du minéral naturel  $CaTiO_3$  (titanate de calcium), décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, ce minéral est nommé pérovskite en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe " *Lev Aleksevich Von Perovski* "[1-2].



*Figure II.1 a) Structure cristalline de la pérovskite  $CaTiO_3$ , b) Matériau pérovskite  $CaTiO_3$ .*

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale  $ABX_3$  [3]. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semiconducteurs, conducteurs ioniques, métalliques et

supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [4].

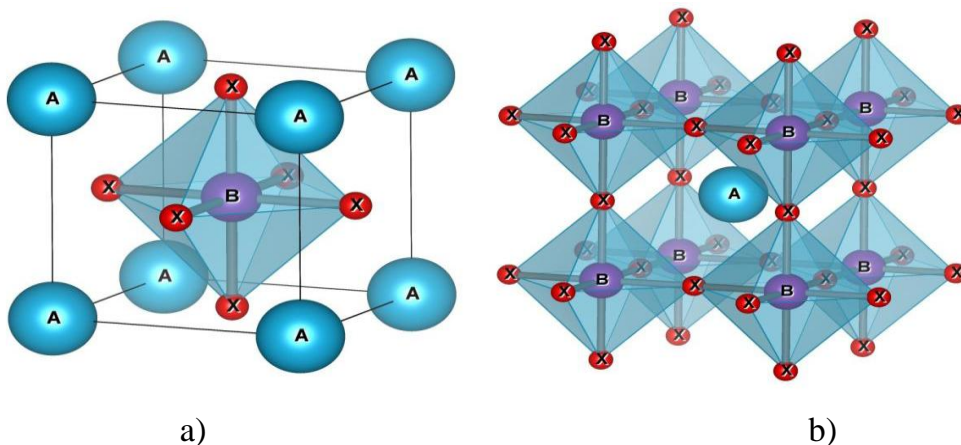
### II.3. Les type des matériaux pérovskites :

Selon les différents atomes du matériau pérovskite on peut distinguer deux types des celui-ci :

- Pérovskites simples ( $ABX_3$ ).
- Doubles pérovskites ( $AA'B_2X_6$ ,  $A_2BB'X_6$  et  $AA'BB'X_2$ ).

#### II.3.1. Pérovskites simples :

Chimiquement, les pérovskites (de prototype  $CaTiO_3$ ) de formule générale  $ABX_3$ , sont constituées de trois sites (deux cationiques A et B, et un site anionique X). Le site A (cation A) est occupé par un/des cations de rayon ionique élevé ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{2+}$ ). Le site B (cation A) comparativement à celui site A est occupé par les ions ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ). Les anions X sont généralement l'ion oxygène  $O^{2-}$  ou fluorure  $F^-$  [5]. La figure II.2.(a) représente la structure de la maille élémentaire d'une pérovskite simple  $ABX_3$ , les positions des atomes A, B et X sont : A (0.0.0), B (1/2, 1/2, 1/2) et  $X_1(1/2, 1/2, 0)$ ,  $X_2(1/2, 0, 1/2)$  et  $X_3(0, 1/2, 1/2)$ . De plus, la maille élémentaire des pérovskites dans cette structure contient 5 atomes (un atome du cation A, un atome du cation B et trois atomes d'oxygène), il s'agit donc d'un assemblage compact où la compacité, qui est la proportion d'espace occupée par les atomes de la maille de cette structure (cubique à faces centrées) est de 74 %.



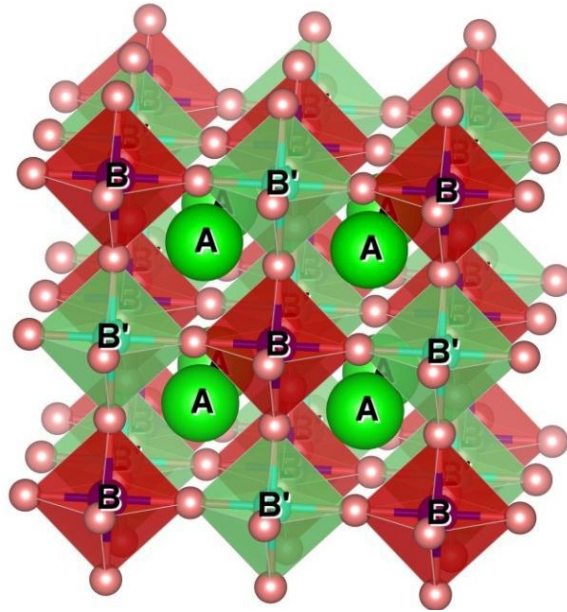
**Figure. II.2 :** Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite  $ABX_3$  cubique. a) atome B à l'origine (octaèdre  $BX_6$  représenté), b) atome A à l'origine de la maille.

Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types de pérovskites :

- ✓ **Les pérovskites simples** : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ....
- ✓ **Les Pérovskites complexes**: où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, cas des compositions  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ , par exemple. Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes), où il peut exister, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure [6].

### II.3.2 Doubles pérovskites :

Les doubles pérovskites ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples, mais possédant une composition chimique selon les formules  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ,  $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$  ou  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$ . Par conséquent, la cellule unitaire est le double de celle du Pérovskite simple. Cette structure se constitue par la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites de type (Pour  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$  :  $\text{ABX}_3$  et  $\text{AB}'\text{X}_3$ ), (Pour  $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$  :  $\text{ABX}_3$  et  $\text{A}'\text{BX}_3$ ) et (Pour  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$  :  $\text{ABX}_3$  et  $\text{A}'\text{B}'\text{X}_3$ ). La figure .II.3 représente la structure double pérovskite ordonnée  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$  où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'atome X (généralement d'oxygène), alors que chaque atome B est entouré de six atomes B' et inversement. En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, de sorte que les octaèdres  $\text{BX}_6$  et  $\text{B}'\text{X}_6$  sont disposés en deux sous-réseaux entrelacés. D'autres arrangements pour les double pérovskites sont possibles, par exemple :  $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$  ou  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$ .



**Figure. II.3:** Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $A_2BB'X_6$ ). Les cations sont situés au centre de chaque cellule.

## II.4. Critères de stabilité d'une structure pérovskite :

### II.4.1. Le facteur de tolérance Goldschmidt :

#### II.4.1.a. Pérovskites simples :

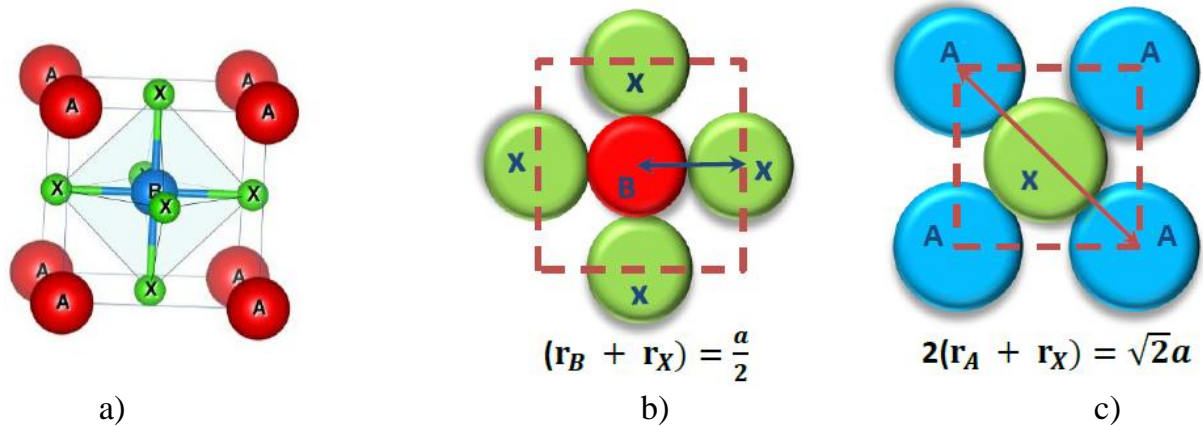
Le facteur de tolérance Goldschmidt pour  $ABX_3$  est largement utilisé pour évaluer la stabilité géométrique et la distorsion des structures cristallines en termes d'emballage ionique constitutif. Le facteur de tolérance de Goldschmidt est défini comme suit:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (II.1)$$

Où :  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons ioniques constitutifs.

La structure de pérovskite idéale où la longueur de la liaison B—X est égale à  $a/2$  ("a" désigne le paramètre de maille), ainsi que la distance de la liaison A—X est  $a/\sqrt{2}$  (Figure II.4) adopte une symétrie cubique uniquement pour (t) proche de l'unité ( $t = 1$ ) avec un groupe d'espace ( $Pm\bar{3}m$ ) [7]. Lorsque le facteur (t) s'écarte de la valeur idéale ( $t \neq 1$ ), une déformation géométrique et des distorsions de cristaux apparaissent et le cristal adopte des structures de symétrie inférieure.





**Figure. II.4 :** Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple : a) Maille d'une pérovskite simple. b) Milieu de la maille cubique. c) Face de la maille cubique.

#### II.4.1.b. Doubles pérovskites:

Pour les matériaux doubles pérovskites, le facteur de tolérance est défini comme suit [8]:

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(\bar{r}_{(B,B')} + r_x)} \quad (II.2)$$

Où  $\bar{r}_{(B,B')}$  est le rayon ionique moyen des cations B et B'.

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique pour ( $t \approx 1$ ) avec un groupe d'espace ( $Fm\bar{3}m$ ), le paramètre du réseau est le double de celui de l'aristo-type cubique simple  $ABX_3$ , qui est étudié par Lavat et Baran [9-10].

#### II.4.2. Ionicité des liaisons :

##### II.4.2.a. Pérovskites simples :

On peut tester la stabilité thermique de la structure pérovskite  $ABX_3$  à l'aide de l'ionicité de la liaison anion-cation ou du caractère ionique moyen de la structure et qui est décrit par l'équation II.3. En se basant sur la différence d'électronégativités sur l'échelle de Pauling [1-11], plus la valeur de  $\bar{\chi}$  est grande, plus le composé est stable thermiquement:

$$\bar{\chi} = \frac{x_{A-x} + x_{B-x}}{2} \quad (II.3)$$

Avec  $\bar{\chi}$  est le caractère ionique moyen et  $\chi_{A-X}$  et  $\chi_{B-X}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B et X associés.

#### II.4.2.b. Doubles pérovskites:

Selon l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure [1-11]:

$$\Delta E = \bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (II.4)$$

Pour les doubles pérovskites, cette relation s'écrit :

$$\Delta E = \bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X} + \chi_{B'-X}}{2} \quad (II.5)$$

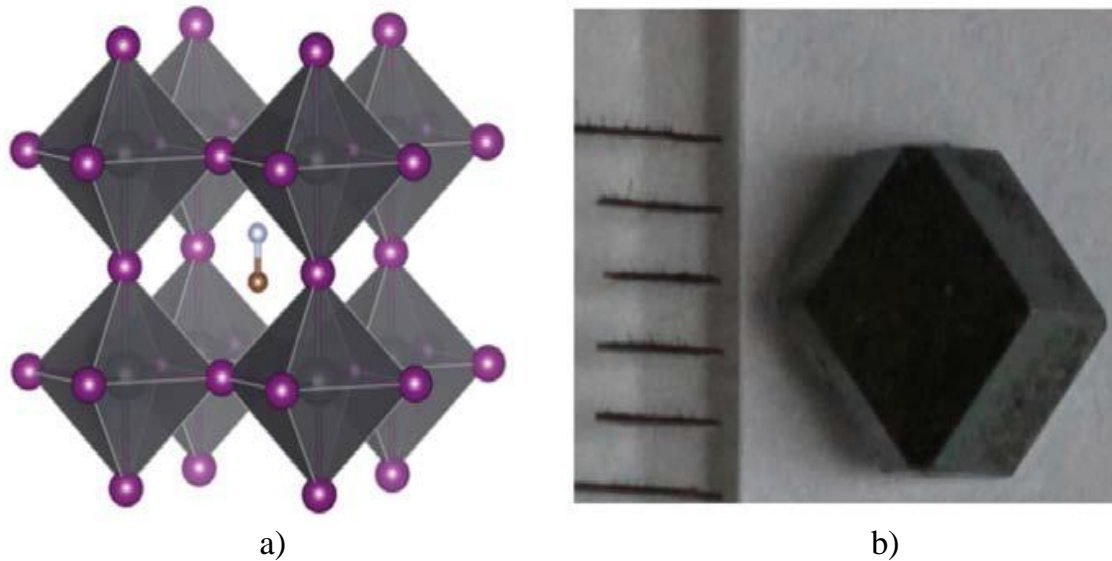
Avec  $\chi_{A-X}$ ,  $\chi_{B-X}$  et  $\chi_{B'-X}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B, B' et l'halogène X associés.

Les structures pérovskites seront d'autant plus stables que le caractère ionique des liaisons cation anion  $\bar{\chi}$  sera plus grand. Il est important de noter que les pérovskites ne sont pas parfaitement ioniques, du fait que leurs liaisons ont un certain caractère covalent non négligeable qui peut entrer en compétition avec le caractère ionique. Vu que ces liaisons ioniques sont reliées directement au matériau composé, le facteur de tolérance calculé à l'aide des valeurs des rayons ioniques tabulées, peut ne pas toujours être très précis. L'utilisation de valeurs tabulées ne permet que de prédire la stabilité et les éventuelles distorsions structurelles d'un composé.

#### II.5. Pérovskites hybrides:

Le début d'une nouvelle ère dans les technologies optoélectroniques est apparu avec le développement récent de la pérovskite hybride (organique-inorganique). Une pérovskite hybride est un cristal formé de molécules contenant une partie organique et une partie inorganique (*figure II.5*) [12]. La formule chimique du composé de base le plus connu dans le domaine photovoltaïque est  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Les premières études théoriques ont consisté à calculer la structure de bande de ce matériau en utilisant des

techniques issues de la physique du solide [13], ces études ont alors propulsé les pérovskites hybrides dans le monde des semiconducteurs.



**Figure II.5.** (a) Structure cristalline de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X : \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), le cation organique  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  est entouré par les octaèdres  $\text{PbX}_6^{2-}$  (b) Image optique d'un monocristal millimétrique de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [14].

Les matériaux pérovskites hybrides ont des caractéristiques exceptionnelles, notamment la grande mobilité des porteurs, la plage d'absorption spectrale réglable, les grandes longueurs de diffusion, ainsi que la simplicité et le coût abordable de la fabrication. Ces caractéristiques classent les pérovskites parmi les matériaux optoélectroniques les plus exceptionnels et compétitifs pour les applications photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les photodétecteurs, lasers et plus. De plus, leur polyvalence dans l'architecture des appareils et leur capacité à réaliser des dispositifs à performances relativement élevées via diverses techniques de traitement font de la pérovskite un matériau très prometteur pour diverses applications pratiques [15]. La montée en puissance de la pérovskite hybride a étonné la communauté photovoltaïque avec ses performances remarquables et ses progrès rapides au cours des cinq dernières années [16]. Ce matériau extraordinaire a connu un développement sans précédent, atteignant 20% d'efficacité de conversion d'énergie (PCE) dans les dispositifs photovoltaïques (PV) [18].

## II.6. Applications des matériaux pérovskites:

### II.6.1. Ferroélectricité :

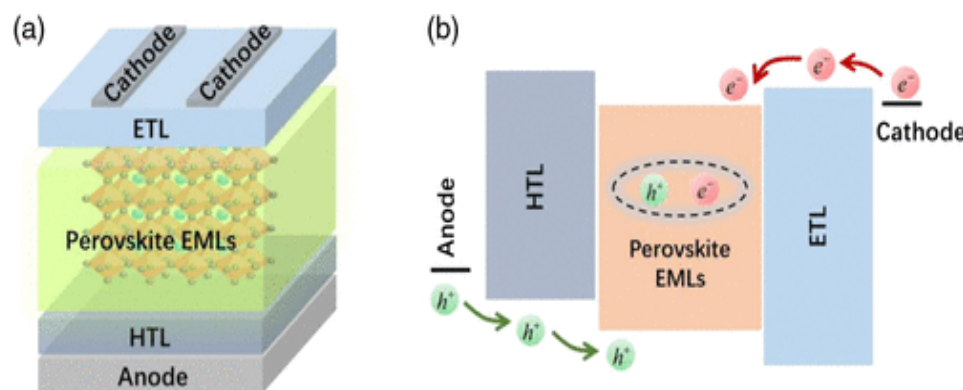
Les pérovskites à base d'oxydes ont été historiquement les plus activement étudiées de la famille des pérovskites en raison de leurs propriétés ferroélectriques, magnétiques et supraconductrices supérieures [19]. La première structure de pérovskite à base d'halogénures a été observée dans les halogénures de plomb au césium ( $\text{CsPbX}_3$ ) par Moller en 1958 [20]. La compréhension, la recherche et l'exploitation des propriétés ferroïques des oxydes de type pérovskite fascinent les chimistes et physiciens, et reste à nos jours un sujet important en science des matériaux. Ceci a des raisons non seulement d'études fondamentales, mais aussi d'applications technologiques tant actuelles que potentielles dans la conception des capteurs, des convertisseurs d'énergie, et des systèmes de stockage de données [21]. Le bon ajustement de la composition dans ces pérovskites révèle une large variété de propriétés électroniques, notamment capacitives, ferroélectriques, piézoélectriques, supraconductrices, métalliques, catalytiques et magnétiques [1]. Pendant que les propriétés ferroélectriques ont montré beaucoup d'effets bénéfiques en photovoltaïque, les grands gaps des oxyde-pérovskites limitent leur utilisation aux applications solaires, car elles n'utilisent que 8 à 20% du spectre solaire [15].

Les pérovskites ferroélectriques présentent des effets bénéfiques pour les applications PV car leur forte brisure de symétrie, due à la polarisation spontanée, peut améliorer la séparation des porteurs de charge lors de la photoexcitation et permet ainsi une durée de vie accrue du porteur et des tensions pouvant excéder le gap [22-23]. A leur tour, les pérovskites hybrides ont montré une polarisation électrique spontanée par l'intermédiaire de domaines ferroélectriques induisant des champs électriques internes pouvant aider à la séparation des porteurs de charge photo-excités, réduisant ainsi efficacement la recombinaison et facilitant l'extraction de la charge. La polarisation électrique spontanée découle de la migration du cation B de son emplacement central dans l'octaèdre  $\text{BX}_6$  ce qui provoque une perturbation de la symétrie [22].

### II.6.2. Diode électroluminescente (LED) :

Les premières LEDs à base de pérovskites halogénées ont été présentées dans les années 90, les matériaux actifs étaient des structures lamellaires [24-25]. Plus récemment, les matériaux à base de pérovskites halogénées en structures colloïdales (nanocristaux, quantum dots, etc.) ont montré un plus fort potentiel. Le gap de ces matériaux est accordable. Ce qui a rendu possible la réalisation des LEDs multicolores [26-27-28]. Parmi ces matériaux, le composé  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  et les composés bromés en général qui présentent des propriétés optiques particulièrement avantageuses.

Grâce à des architectures et des procédés de fabrications simples, les composants basés sur des technologies proches des OLEDs (diodes organiques) sont prometteurs [29-30].



**Figure II.6.** (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p – i – n. (b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p – i – n. HTL, couche de transport de trous; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons.

### II.6.3. Laser :

Kondo *et* ses collaborateurs ont observé en 1998, pour la première fois, un effet laser dans des matériaux pérovskites. Ils ont observé une émission laser bi-excitonique sur le composé lamellaire de pérovskite  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  à une température de 16°K et sous pompage optique [31]. Vingt ans après, Zhu *et* ses collaborateurs ont réalisé des nanotubes à base de pérovskites tridimensionnelles [32]. Ces nanotubes possèdent une longueur d'onde d'émission accordable à température ambiante.

#### **II.6.4. Cellules solaires :**

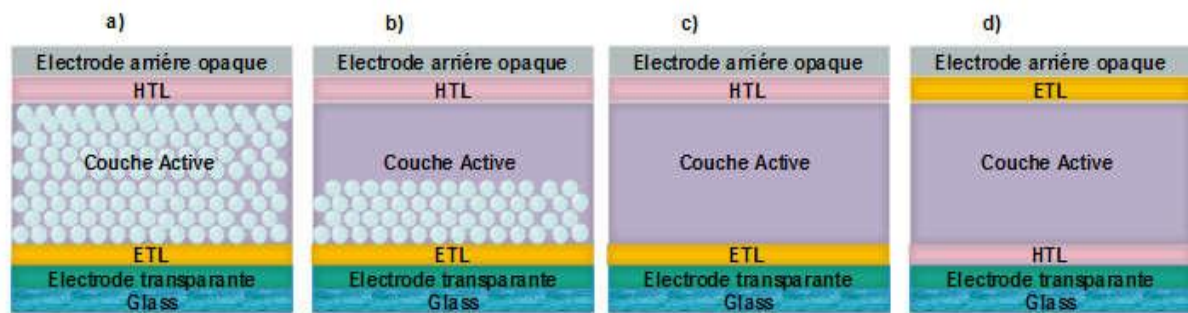
##### **II.6.4.a. Pérovskites en cellules solaires :**

L'énergie solaire, ainsi que l'énergie éolienne, la biomasse, les marées et la géothermie sont en train de devenir des sources d'énergie alternatives pour notre planète dépourvue d'énergie. Parmi ces sources, l'énergie solaire est une énergie renouvelable et propre qui apporte une réponse aux préoccupations croissantes suscitées par le réchauffement de la planète et les gaz à effet de serre provenant des combustibles fossiles. Au cours des dernières décennies, les cellules solaires en Si ont considérablement progressé, tant en termes de coût de production que d'efficacité [33]. Dans certaines régions du monde, cette énergie est fournie au réseau à des coûts compétitifs par rapport aux combustibles fossiles [34]. Les mélanges les plus récents sont les vapeurs déposées à partir de technologies à base de semi-conducteurs et de couches minces telles que le cuivre-indium-gallium-séléniure (CIGS), le CdTe [35], les cellules solaires organiques/inorganiques, les semi-conducteurs inorganiques ou les composites hybrides [36]. Par ce biais, ils impliquent les cellules solaires des deuxième et troisième générations et repoussent encore les frontières en ce qui concerne la facilité de traitement, l'efficacité, le coût et la stabilité grâce aux efforts de recherche soutenus réalisés au cours de la dernière décennie. Cela a abouti à la disponibilité des produits commerciaux de cette gamme de cellules solaires pour sélectionner les consommateurs dans l'électronique de puissance et les applications à faible consommation d'énergie dans les bâtiments. Pour les marchés plus vastes, le coût par watt doit être considérablement réduit pour être comparable à celui de l'électricité produite à partir de combustibles fossiles. Une augmentation considérable de l'efficacité et une réduction des coûts pour les technologies énergétiques sont justifiées. Les progrès récents dans l'assemblage de cellules solaires au silicium standard ont garanti l'intégration du photovoltaïque dans le mix énergétique principal, une prévision récente prévoyant qu'un tiers de la demande mondiale en électricité serait satisfaite par le photovoltaïque d'ici 2030 [37]. Les technologies des cellules solaires à base de silicium offrent une combinaison de propriétés telles que la facilité de passivation de surface, le faible coût, la dureté et la stabilité à haute température en

ce qui ont fait des options privilégiées dans les applications photovoltaïques. Les technologies promettant une combinaison de coût réduit et de facilité de fabrication avec une meilleure matrice de récupération d'énergie offrent des opportunités intéressantes pour remplacer le silicium. En tant que nouvel entrant dans ce domaine, les pérovskites aux halogénures organométalliques offrent des perspectives de captivation [38]. La capacité de traitement en solution, l'absorption solaire à large spectre, les faibles pertes de recombinaison non radioactives et le potentiel de capitalisation de la recherche et du développement dans le domaine des cellules solaires organiques et sensibilisées aux colorants fournissent tous les ingrédients nécessaires au développement de cette technologie comme alternative à la domination du silicium. L'avènement de la pérovskite hybride a émerveillé les groupes de recherche du secteur photovoltaïque, car il a démontré une performance élevée et une croissance rapide au cours des 5 dernières années [39]. Ces matériaux ont entraîné une augmentation de l'efficacité de conversion de l'énergie (PCE) pour les appareils photovoltaïques (PV) allant au delà de 20% [40].

#### ***II.6.4.b. Architectures des cellules à base des pérovskites :***

Il existe quatre architectures principales utilisées dans la conception et la fabrication des cellules solaires à base de pérovskite avec des performances différentes. Ces architectures sont appelées mésoporeux, couche de recouvrement, n-i-p planaire et p-i-n planaire, comme illustrée sur la Figure II.7. Pour la modélisation et la simulation numérique, il sera préférable d'utiliser la configuration d'une cellule solaire à couche mince type p-i-n ou n-i-p planaire à hétérojonction. Ces dernières caractérisent les cellules solaires à base de pérovskite, d'une manière similaire à la structure de cellules solaires à semi-conducteurs composites à couche mince, telles que CIGS [41-42].



**Figure II. 7 :** Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire.

Les configurations ci-dessus sont couramment utilisées dans les dispositifs à cellules solaires en pérovskite. La Figure II.7 (a) présente une structure mésoporeuse : un substrat de verre et une électrode transparente, sur laquelle est déposée une couche compacte de transport d'électrons (ETL), généralement du  $\text{TiO}_2$ . Puis, un ETL mésoporeux ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est produit en frittant de petites particules ensemble à haute température ( $> 400^\circ \text{C}$ ). Cette structure mésoscopique poreuse est ensuite remplie de la couche active de pérovskite sur laquelle repose la couche de transport de trous solides (HTL), généralement dopée en 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD), et un contact arrière opaque (généralement de l'or (Au)). A partir de cette configuration mésoscopique, la structure de la couche de recouvrement (Capping-layer) a évolué. Comme il a été constaté que la pérovskite n'a pas besoin de l'interface ETL / pérovskite pour séparer les excitons photo-générés en charges libres et que le matériau à base de pérovskite est capable de transporter efficacement les charges ambipolaires, l'épaisseur de la structure mésoscopique a été réduite de manière significative et une couche épaisse de recouvrement (capping-layer) de pérovskite pure est créé sur le dessus (Figure II.7 (b)) [41-43]. En excluant complètement la structure mésoporeuse, une structure n-i-p planaire se forme sans nécessité d'étape de frittage à haute température (Figure II.7 (c)). L'architecture p-i-n planaire est réalisée en déposant le HTL (généralement du poly (3,4-éthylènedioxythiophène): polystyrène sulfonate (PEDOT: PSS)) sur le substrat en verre transparent recouvert d'électrode. Ensuite, la couche de pérovskite est déposée, suivie du dépôt de l'ETL (généralement l'ester méthylique de l'acide [6,6] -



phényl-C61-butyrique (PCBM)) et d'un contact arrière opaque (de l'aluminium (Al) ou de l'argent (Ag)), (Figure II.7 (d)).

#### ***II.6.4.c. Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite :***

Un principe de fonctionnement simplifié de la cellule solaire à base de pérovskite implique l'absorption de photons par la couche d'absorbeur de pérovskite.

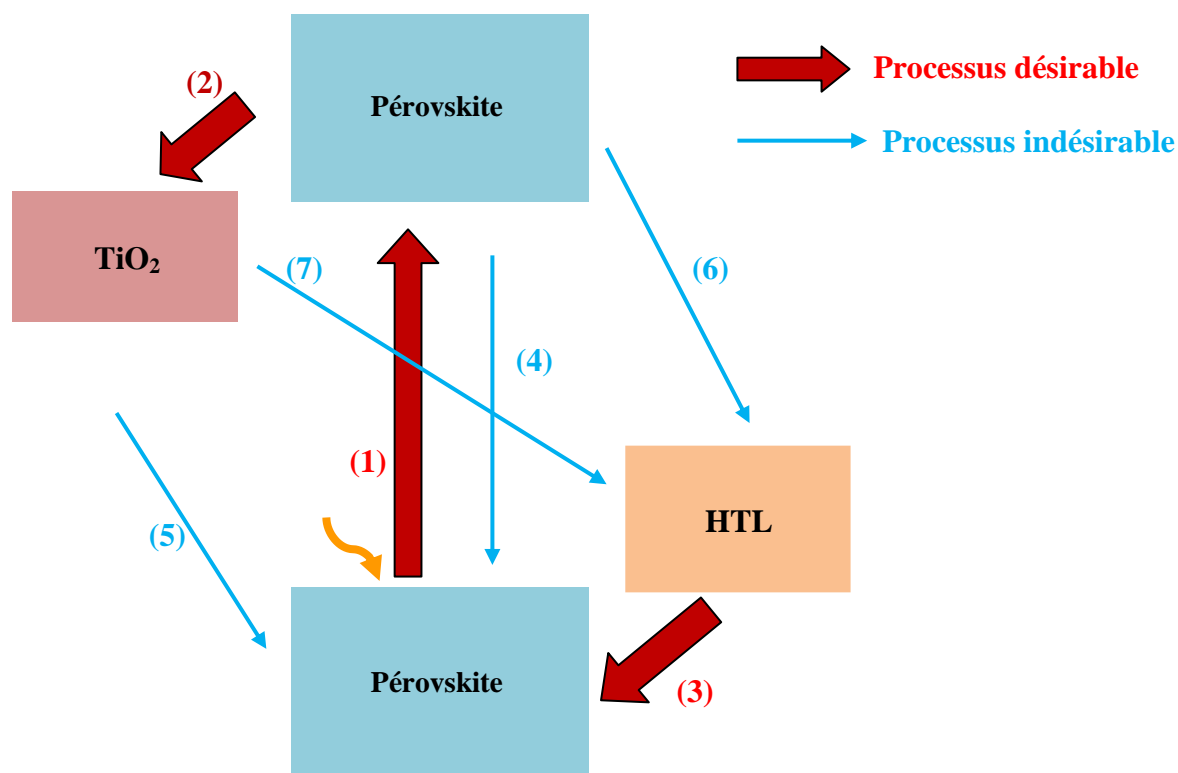
L'absorbeur de pérovskite a une faible énergie de liaison à l'exciton qui indique la génération de porteurs de charge libre lors de l'absorption de photons et se produit en quelques picosecondes. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les contacts d'interface. Pendant le déroulement du transfert (figure II.8), le processus souhaité (flèche rouge) se déroule en trois étapes :

- Photo-excitation dans l'absorbeur de pérovskite (1).
- Transfert d'électrons dans l'ETL (2).
- Transfert de trous en HTL (ou transfert équivalent d'électrons de HTL en pérovskite) (3).

Un grand nombre de processus indésirables (flèche verte) peuvent survenir. Ils consistent en :

- Une recombinaison des espèces photo-générées (4).
- Un transfert de charge arrière aux interfaces de HTL et de  $\text{TiO}_2$  avec de la pérovskite (5, 6).
- Un contact direct entre HTL et  $\text{TiO}_2$  (7).

Finalement, après avoir surmonté les barrières d'extraction au niveau des interfaces, les porteurs de charge restants peuvent être transférés via des interfaces de contact sélectives et peuvent être extraits par les électrodes respectives [41-44].



**Figure II.8.** Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

#### II.6.4.d. Performances des cellules solaires en pérovskites :

Les pérovskites sont bien connues depuis plusieurs années; cependant, Miyasaka et ses collaborateurs (2009) ont mentionné leur utilisation précoce en cellules solaires [45]. Une filière de ces matériaux a été créée sur l'architecture de cellules solaires sensibilisées par un colorant ainsi qu'une fine couche de pérovskite sur le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux en tant que collecteur d'électrons et ont produit 3,8% de PCE. En outre, lorsqu'un électrolyte liquide corrosif est utilisé, la cellule atteint une stabilité pendant seulement quelques minutes. Plus tard, Park et al. ont obtenu 6,5% de PCE en utilisant le même concept sensibilisé au colorant en 2011 [46]. Afin d'éviter les électrolytes liquides corrosifs dans la DSSC pérovskite [23], l'électrolyte à l'état solide spiroMeOTAD (2,2', 7,7' -tetrakis (N, Nd-méthoxyphénylamine) - 9,9'-spirobifluorène) a été mis au point d'agir comme un matériau de transport de trous (HTM). Ils ont mis au point des cellules solaires pérovskites pouvant être traitées en solution en une étape utilisant un électrolyte à l'état solide et ont atteint successivement un PCE de 9,7% avec une stabilité admirable [47].

Les chercheurs ont démontré une efficacité élevée due à la séparation des charges par transfert de trous des nanoparticules excitées  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  au film mésoscopique de  $\text{TiO}_2$  et à spiroOMeTAD, ce qui a été confirmé par des études au laser femtoseconde. De plus, ils ont souligné que le conducteur de trou solide en tant que HTM dans les PSC réussissait à améliorer considérablement le PCE et la stabilité par rapport aux PSC à base d'électrolyte liquide. Une avancée majeure a été réalisée en 2012 lorsque Snaith et Lee ont réalisé que les pérovskites sont stables si elles entrent en contact avec un transporteur de trous à l'état solide qui n'a pas besoin de la couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeuse pour transporter des électrons [48]. Ils ont observé un rendement élevé (environ 10%) par rapport aux cellules solaires précédentes à sensibilisation par un colorant (DSSC) utilisant un électrolyte liquide. Pendant ce temps, Heo et al. ont obtenu un PCE de 12% en utilisant les deux couches flexibles constituées d'une couche de pérovskite recouvrant l'échafaudage en  $\text{TiO}_2$  infiltré par de la pérovskite [49]. Ils ont étudié plusieurs PSC à base de HTM, dont spiroOMeTAD et de la polytriarylamine, et ont découvert que la PSC à base de poly triarylamine (PTA) atteignait la plus grande efficacité par rapport aux autres. Plus tard, Seok et ses collaborateurs ont encore amélioré l'PCE jusqu'à 12,3% en utilisant des pérovskites d'halogénures mixtes  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  [50]. L'ajout subséquent d'un faible rayon ionique de Br (10 à 20%) aux mélanges d'halogénures a permis une amélioration significative de l'efficacité et de la stabilité en raison de la transition structurelle tétraogonale à pseudo-cubique des pérovskites [51].

Un autre chercheur, Zhang (2015), a mis au point des films de pérovskite sans trous d'épingle et atteint une PCE de 15,2% en utilisant un non-halogénure ( $\text{PbAc}_2$ ) sous une seule lumière solaire. Il a préparé des films en utilisant un procédé de revêtement en une étape suivi d'un recuit. De même, les dispositifs ont également été fabriqués avec  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{PbI}_2$  et une amélioration significative de l'efficacité a été observée. Burschka et al. ont montré qu'une technique de dépôt pour l'architecture sensibilisée dépasse l'efficacité de 15% par un procédé en solution en deux étapes [52], or que Liu et al. ont observé que les cellules solaires planes pouvaient être fabriquées par évaporation thermique et avaient un rendement supérieur à 15% [53]. Ces résultats suggèrent que les approches de dépôt influencent de manière significative le PCE du

PSC et atteignent le rendement le plus élevé par rapport aux cellules solaires traitées en solution. Plus tard, Jeon et al. atteignent un PCE de 16,2% en modifiant les niveaux d'énergie de l'halogénure mixte  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  avec du PTAA (HTM) [54]. Le rendement a encore été amélioré à 17,9% en ajustant le rapport d'épaisseur pour un échafaudage de  $\text{TiO}_2$  infiltré de pérovskite lié à la couche de pérovskite constante. Récemment, Zhou et al. [55] ont mis au point des dispositifs à pérovskite et ont atteint le PCE le plus élevé de 19,3% en ajustant l'alignement des bandes HTM/ETM sur la couche de pérovskite. En 2015, les chercheurs de l'institut koréen KRICT ont atteint une efficacité alternative d'environ 20,1% [56]. Shin et al. ont étudié la voie de la solution colloïdale du super-oxyde pour préparer une électrode de LBSO dans des conditions très douces (inférieures à 300 °C). Les PSC fabriqués avec du LBSO et de l'iodure de plomb méthyle-ammonium ( $\text{MAPbI}_3$ ) montrent un rendement de conversion de puissance à l'état stable de 21,2% contre 19,7% pour un dispositif mp- $\text{TiO}_2$ . Les Pérovskites SC à base de LBSO pourraient conserver 93% de leurs performances initiales après 1000 h d'éclairage plein soleil.

Les méthodes de mise en forme des cellules pérovskites sont plus douces que celles du silicium cristallin. En effet, là où il faut chauffer à près de 3 000 °C le silicium afin de le cristalliser en un bloc, les pérovskites utilisent des méthodes douces telles que l'enduction centrifuge ou l'enduction par immersion qui s'effectuent à température ambiante. Le point fort des pérovskites c'est le rendement exceptionnellement élevé des premiers prototypes de laboratoire qui atteignent déjà des rendements comparables au c-Si industriels. Les cellules pérovskites sont toutefois toujours en phase de développement et présentent des défauts empêchant leur passage au stade industriel. L'inconvénient majeur de ces cellules est leur manque de stabilité dans le temps ainsi que leur très grande sensibilité à l'eau et au dioxygène. Il est aussi important de noter que les matériaux pérovskites les plus en vogue pour le photovoltaïque contiennent des substances nocives pour l'environnement comme le plomb (Pb).

**Conclusion :**

Pour conclure ce chapitre, nous avons mis en relief les deux types des matériaux pérovskites, leurs structures cristallines et les différents critères de leur stabilité. Les différentes propriétés remarquables de la pérovskite en font un candidat de premier choix pour suppléer à court ou à moyen terme, au silicium et à d'autres semi-conducteurs pour des usages en diverses applications. D'après cette étude, on peut confirmer que les pérovskites possèdent de nombreux atouts pour concurrencer le Si dans la fabrication des cellules solaires en raison de leur structure cristalline régulière et ordonnée. Celle-ci est le principal moteur des performances des matériaux pérovskites dans les cellules photovoltaïques permettant le transport de charge sur des longueurs avoisinant les 100 nm et le recyclage de photons (absorption, diffusion, émission, réabsorption). La double pérovskite est parmi les matériaux les plus utilisées pour élaborer les cellules solaires. Ses différentes propriétés seront étudiées dans le quatrième chapitre de cette thèse en utilisant la méthode FP-LAPW qui sera présentée dans le chapitre suivant.

**Références :**

- [1]. HOUARI Mohammed “ Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d’halogènes” Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM, 2019.
- [2]. E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [3] Bhalla A. S., Guo R. & Roy R. 2000 “The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology” *Material Research Innovations* **4** 3-26.
- [4] Gupta K. M., Gupta Nishu & Tiwari Ashutosh 2015 “ Advanced Electrical and Electronics Materials: Processes and Applications” *Scrivener Publishing MA USA*.
- [5] Kholmirzo T. Kholmurodov et al. 2015 “Molecular Dynamics Simulations of Perovskites: The Effect of Potential Function Representation on Equilibrium Structural Properties” *Open Journal of Physical Chemistry* **5** (4) 110-121.
- [6] Dogan Fatih et al. 2015 “Focus on properties and applications of perovskites” *Science and Technology of Advanced Materials* **16** 020301.
- [7]. Khoudmi Abdelkader “ Etude ab-initio des propriétés physiques des doubles pérovskites Ba<sub>2</sub>BNbO<sub>6</sub> (B : Lanthanide) “ Thèse de doctorat, UNIVERSITE DJILLALI LIABES, 2018.
- [8]. V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 1926, 14, 477.
- [9]. V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [10]. Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vibrat.* 32(2).167-174. (2003). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00059-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00059-6).
- [11]. L. Pauling, "The nature of the electrostatic bond," ed: Cornell University Press: Ithaca, NY, 1967.
- [12]. Emmanuelle DELEPORTE “ LES PÉROVSKITES HYBRIDES : des excitons sur mesure pour l’optoélectronique” Laboratoire Aimé Cotton, ENS Paris-Saclay. <https://doi.org/10.1051/photon/20178740>
- [13]. J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, *Phys. Rev. B* **86**, 205301 (2012).
- [14]. H. Diab, G. Trippé-Allard, F. Lédée, K. Jemli, C. Vilar, G. Bouchez, V.L.R. Jacques, A. Tejada, J. Even, J.S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 5093–5100 (2016).
- [15] Xiangye Liu et al. 2015 “Organic–inorganic halide perovskite based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics” *Inorganic Chemistry Frontiers* **2** 315-335.
- [16] Nam-Gyu Park 2015 “Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology” *Materials Today* **18** (2) 65-75.

- [17] *Research Cell efficiency Records* 2015 NREL.
- [18] Pena M. A. & Fierro J. L. 2001 “Chemical structures and performance of perovskite oxides” *Chemical Reviews* **101** (7) 1981-2017.
- [19] Moller C. K. 1958 “Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides” *Nature* **182** 1436.
- [20] Filip Marina R. & Giustino Feliciano 2018 “The geometric blueprint of perovskites” *PNAS* **15** (21) 5397-5402.
- [21] Frost J. M. et al. 2014 “Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells” *Nano Letters* **14** 2584-2560.
- [22] Grinberg I. et al. 2013 “Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials” *Nature* **503** 509-512.
- [23]. Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Organic-Inorganic Heterostructure Electroluminescent Device Using a Layered Perovskite Semiconductor (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65* (6), 676–678.
- [24]. Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic – Inorganic Electronics. *IBM J. RES. DEV.* **2001**, *45* (1), 29–45.
- [25]. Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; et al. Bright Light Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692.
- [26]. Kumawat, N. K.; Dey, A.; Narasimhan, K. L.; Kabra, D. Near Infrared to Visible Electroluminescent Diodes Based on Organometallic Halide Perovskites: Structural and Optical Investigation. *ACS Photonics* **2015**, *2* (3), 349–354.
- [27]. Li, G.; Tan, Z. K.; Di, D.; Lai, M. L.; Jiang, L.; Lim, J. H. W.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix. *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2640–2644.
- [28]. Gao, J. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells—Recent Advances and Future Trends. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *7* (d), 87–94.
- [29]. Meier, S. B.; Tordera, D.; Pertegás, A.; Roldán-Carmona, C.; Ortí, E.; Bolink, H. J. Light-Emitting Electrochemical Cells: Recent Progress and Future Prospects. *Mater. Today* **2014**, *17* (5), 217–223.
- [30]. Kondo, T.; Azuma, T.; Yuasa, T.; Ito, R. Biexciton Lasing in the Layered Perovskite-Type Material (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. *Solid State Commun.* **1998**, *105* (4), 253-255.
- [31]. Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (6), 636–642.
- [32] Yang S. Y. et al. 2010 “Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices” *Nature* **5** 143-147.

- [33] Cunningham Nick “Energy costs: Renewables close in on fossil fuels, challenging on price” *OIL PRICE.COM* <https://eu.usatoday.com/story/money/energy/2018/04/04/energy-costs-renewables-close-fossil-fuels-challenging-price/485210002/>.
- [34] Song Xiangbo et al. 2014 “A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells” *International Journal of Photoenergy* **2014** 613173.
- [35] Xu W. et al. 2017 “Efficient Organic/Inorganic Hybrid Solar Cell Integrating Polymer Nanowires and Inorganic Nanotetrapods” *Nanoscale Research Letters* **12** 11.
- [36] Wehrmann Benjamin 2020 “Solar power in Germany – output, business & perspectives” *Journalism for the energy transition* <https://www.cleanenergywire.org/factsheets/solar-power-germany-output-business-perspectives>
- [37] Ahmed M. I., Habib A. & Javaid S. S. 2015 “Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities” *International Journal of Photoenergy* **2015** 592308.
- [38] Boschloo Gerrit 2017 “Simple additive in cobalt electrolyte improves the efficiency of dye-sensitized solar cells by 2% units” *Dyename blog* [https://dyename.se/dyename\\_blog.php](https://dyename.se/dyename_blog.php).
- [39] Rocks C. et al. 2017 “Understanding surface chemistry during MAPbI<sub>3</sub> spray deposition and its effect on photovoltaic performance” *Journal of Materials Chemistry C* **5** 902-916.
- [40]. KANOUN Ahmed-Ali” Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques ‘’ Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2019.
- [41] T. Minemoto and M. Murata, “Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells,” *Journal of applied physics*, vol. 116, no. 5, p. 054505, 2014.
- [42] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,” *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [43]. M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells,” *Nature photonics*, vol. 8, no. 7, p. 506, 2014.
- [44] Wang Q. et al. 2019 “Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells” *Energy & Environmental Science* **12**, 865-886.
- [45] Seok Sang Il , Grätzel Michael & Park Nam-Gyu 2017 “Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells” *Nano-Micro Small* **14** (20) 1704177.



- [46] Roghabadi F. A. et al. 2019 “Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX<sub>3</sub> to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers” *Journal of Materials Chemistry A* **7** (11) 5898-5933.
- [47] Teuscher J. et al. 2017 “Charge separation and carrier dynamics in donor-acceptor heterojunction photovoltaic systems” *Structural Dynamics* **4** (6) 061503.
- [48] Wang Ye, Jin Xiang, Feng Huang & Dingyong Zhong 2018 “Towards large-area perovskite solar cells: the influence of compact and mesoporous TiO<sub>2</sub> electron transport layers” *Material Research Express* **5** 085506.
- [49] Hamed M. S. G. & Mola G. T. 2020 “Mixed Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges” *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **45** (2) 85-112.
- [50] Beal R. E. et al. 2016 “Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells” *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7** (5) 746–751.
- [51] Burschka J. et al. 2013 “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-ensitized solar cells” *Nature* **499** (7458) 316-319.
- [52] Liu Z.Y. et al. 2017 “Nickel Oxide Nanoparticles for Efficient Hole Transport in p-i-n and n-i-p Perovskite Solar Cells” *Journal of Materials Chemistry A* **5** 6597–6605.
- [53] Jeon, N. J. et al. 2014 “Solvent engineering for high-performance inorganic– organic hybrid perovskite solar cells” *Nature Materials* **13** 897–903.
- [54] Zhou H. et al. 2014 “Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells” *Science* **345** (6196) 542-546.
- [55] Shi Z. & Jayatissa A. H. 2018 “Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods” *Materials (Basel)* **11** (5) 729.
- [56] Shin S. S. et al. 2017 “Colloidally prepared La-doped BaSnO<sub>3</sub> electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells” *Science* **356** (6334) 167-171.

# Méthode et Concepts

---

### **III.1. Introduction :**

Afin de calculer les différentes propriétés physico-chimiques des matériaux, il existe plusieurs méthodes de calcul basées sur des approximations développées par des grands physiciens. Ces méthodes ont pour but la résolution analytique de la fameuse équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous présenterons en détails les différentes méthodes de calcul telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées qui sont des méthodes ab-initio basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, ainsi que le code Wien2K comme outil de calcul informatique qui permet de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique.

### **III.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :**

#### ***III.2.1 Présentation de la méthode :***

Les physiciens découvrent, au début du XX<sup>ème</sup> siècle, que les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. En effet, ceux-ci sont régis par les lois de la mécanique quantique permettant par la suite de calculer et prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante.

Toute propriété des matériaux, en principe, peuvent être répertoriée si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et

optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui nous mène à déduire que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible, et qu'il est « souhaitable de développer des méthodes pratiques approximatives dans la mécanique quantique appliquée pour expliquer les principales caractéristiques des systèmes atomiques complexes sans trop de calcul » selon l'expression employée par Dirac en 1929 [2].

Le développement de la DFT et la démonstration de la traçabilité et de la précision de l'approximation de la densité locale (LDA) représentent un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Kohn [3] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater et à ses collègues [4]. Les premiers calculs quantiques basés sur la LDA sont devenus un des outils théoriques les plus communément utilisés en science des matériaux. Il faut néanmoins noter que la contribution effective de la LDA est restée limitée jusqu'à la fin des années 1970 quand de nombreux travaux ont démontré sa pertinence et sa précision dans la détermination des propriétés des solides [5]. On présente ci-après de manière brève les concepts de base de cette théorie.

### ***III.2.2 Equation de Schrödinger et fonction d'onde :***

Les solides sont constitués d'une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où :

E : Energie totale du système

$\Psi$  : Fonction d'onde (fonction propre)

H : Hamiltonien.

### III.2.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien :

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système quantique constitué de  $M$  noyaux de masse  $M_A$ , de charge  $+Z_A e$  repérés par les vecteurs positions  $R_A$  et de  $N$  électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  et de position  $r_i$ . Dans le cas le plus général, l'Hamiltonien électronique d'un système moléculaire s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{III. 2})$$

Dans cette expression,  $T_n$  et  $T_e$  sont les opérateurs de l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad (\text{III. 3})$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (\text{III. 4})$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (\text{III. 5})$$

$$\hat{V}_{e-n} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad (\text{III. 6})$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (\text{III. 7})$$

La solution de l'équation (III.1) conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est celle de Born-Oppenheimer [6].

#### III.2.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon *Born* et *Oppenheimer* [6], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme origine des énergies, et l'équation (III.2) devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad (\text{III.8})$$

Le problème est maintenant purement électronique en négligeant les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (III.8) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [7]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure

électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

### III.2.5. Approximation de Hartree (électron libre) :

L'approximation de *Hartree* [8] consiste à chercher les fonctions propres de  $\hat{H}$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{III.9})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{\text{él-él}}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* [9] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{III.10})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite de l'étude, nous utiliserons les unités atomique ( $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$ ) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i \quad (\text{III.11})$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel  $W(\mathbf{r})$ , il est issu directement de l'Hamiltonien  $\hat{H}$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (III.11),  $U_i(\mathbf{r})$  appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\hat{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}}|} d^2\hat{\mathbf{r}} \quad (\text{III.12})$$

Avec la densité électronique au point  $\mathbf{r}'$  :

$$\rho_i(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\hat{\mathbf{r}})|^2 \quad (\text{III.13})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (III.11) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives :

### III.2.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*.

Premièrement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.14})$$

Deuxièmement, ils montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III.15})$$

$\rho_0$  : Densité de l'état fondamental.



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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{III.16})$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{III.17})$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

### III.2.7. Les équations de Kohn et Sham :

*Kohn et Sham* [10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{\text{Vext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_{\text{H}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{III.18})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_{\text{H}}$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{\text{xc}}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{\text{ext}}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ; ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{III. 19})$$

Tel que :  $i = 1, \dots, N$

Où :

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

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{III. 20})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III. 21})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (III.19), appelé équations de *Kohn* et *Sham*. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### III.2.8. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

#### ➤ L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au

principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [9] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\phi$ .

➤ **Corrélation de coulomb**

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

➤ **Correction de self-interaction**

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Khon-Sham* [10] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

### III.2.8.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ ; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.22})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ . Où le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  est obtenu par l'équation (III.23).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{III. 23})$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{III. 24})$$

Où :

$\varepsilon_x[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$  : est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [11], *Ceperly* et *Alder* [12], *Perdew* et *Zunger* [13], *Kohn* et *Sham* [10], *Hedin* et *Lundqvist* [14] et *Perdew* et *Wang* [15].

### **III.2.8.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (\text{III. 25})$$

Où :  $\varepsilon_{xc} [\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Si on tient compte du spin, l'équation (III.24) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\varepsilon_{xc} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (III. 26)$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al.* (1992) [16], et *Perdew et al.* (1996) [17]. Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19].

### III.2.9. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad (III. 27)$$

Où :

$\Phi_i(K, r)$  : sont les fonctions de base.

$C_{ji}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure III.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (III. 28)$$

Où H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : La matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{out}}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (III.21).

Si on n'obtient pas la convergence des calculs, on introduit les densités de charges  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{III.29})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

### III.2.10 Fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ) :

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte la nouvelle fonctionnelle mise au point par Tran et Blaha, en se basant sur leur article publié en 2009 dans Physical Review Letters [1].

#### III.2.10.a. Description mathématique de la fonctionnelle : De Becke-Johnson à Tran-Blaha,

La fonctionnelle de Tran et Blaha [1] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcul les plus souvent utilisés tel que LDA [3] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [4].

Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et

Johnson [5], sous la forme suivante:

$$v_{x;\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x;\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{III.30})$$

Avec:

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  : La densité électronique.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$  : La densité d'énergie cinétique.

$v_{x;\sigma}^{\text{BR}}$  : Le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson [5]. Pour les atomes, ils sont quasiment identiques [1].

### III.2.10.b. Fonctionnelle Becke et Johnson modifiée : paramètre « c »

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre « c » dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c = 1$  (sans unité) on retombe sur la fonctionnelle de Becke et

Johnson [5]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ .

La forme proposée pour « c » est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.31})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire du système.

Dans cette étude, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \text{ (sans unité)}$$

$$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$$

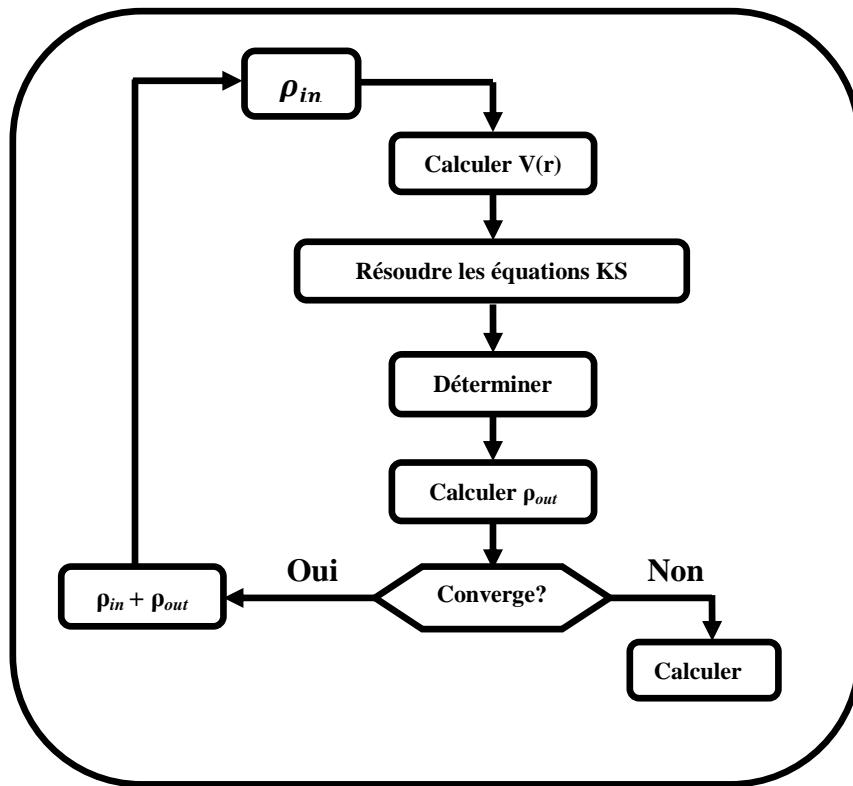
Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de  $c$  sur les gaps électroniques.

- Pour  $c = 1$  on retrouve les résultats de Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.
- Pour  $c > 1$ , les gaps augmentent de manière monotone avec  $c$ , si bien qu'on obtient un meilleur gap que pour Becke et Johnson [1-5].

Il faut trouver des valeurs optimales de  $c$  de fonctionnement :

- ✓ Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1,1 et 1,3 [1].
- ✓ Pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1,4 et 1,7 [1].

Après avoir présenté les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des calculs en physique du solide, nous allons citer les programmes utilisés dans cette étude pour effectuer les simulations, ainsi que leurs capacités et leur fonctionnement.



*Figure III.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).*

### III.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (LAPW) :

#### III.3.1. Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore



déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.

✓ Les méthodes *ab-initio* (ou du premier principe) : Elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes ne sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes du premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [20-21], utilisables par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [21-22] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [23] et la méthode de la fonction de Green par Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [24-25]. Ces méthodes sont applicables à une grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [26] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### ***III.3.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :***

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [27-28-29]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

### III.3.2.a. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [26]. 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  $R_\alpha$ . 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 III-2).

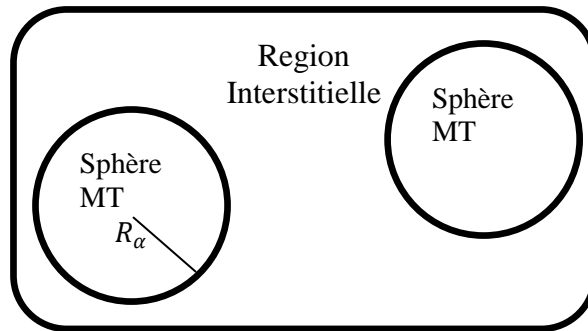


Figure III.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{\mathbf{l}m} A_{\mathbf{l}m} U_{\mathbf{l}}(r) Y_{\mathbf{l}m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 32})$$

Où,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{\mathbf{l}m}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\mathbf{l}m}$ . La fonction  $U_{\mathbf{l}}(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_{\mathbf{l}}(r) = 0 \quad (\text{III. 33})$$

Où :

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin (MT), et  $E_1$  représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (III.33) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [26] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III. 34})$$

Où :

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

Le recouvrement est construit en utilisant l'équation (III.34) 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  $E_1$  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 la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III. 35})$$

L'origine est pris 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  $E_1$  sont appelés les coefficients variationnels 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 (APW).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.33). 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 muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [29] et par *Andersen* [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  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.

### III.3.2.b. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l$ ,  $\dot{Y}_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies dans la méthode APW par l'équation (III.34) et la fonction  $\dot{U}Y_{lm}(r)$  doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III. 36})$$

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

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III. 37})$$

Où : Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$  :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{III. 38})$$

Où :

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Cependant, les calculs perdent de précision avec cette procédure par rapport à la méthode APW, qui reproduit 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 LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

*Takeda et Kubler* [30] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [31] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### ***III.3.2.c. 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 muffin-tin. 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 la 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 des cas pareils 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 choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### ***III.3.2.d. Développement en orbitales locales :***

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, il existe des

matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie ; c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [28-29] et les métaux de transition [32-33]. C'est le problème fondamental de l'état du 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.

### III.3.3. 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 [31] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes 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:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{III. 39})$$

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.

### III.3.4. 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 nommée la méthode APW+lo est proposée par *Sjösted et al* [34]. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a 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 deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III. 40})$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III. 41})$$

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 [35].

### III.3.5. 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) [36], aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur de la densité de charge. Elles sont plutôt développées en des harmoniques sphériques 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 muffin-tin et le développe sous la forme suivante :



$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III. 42})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III. 43})$$

### III.3.6. Code WIEN2K :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [37]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [38], les minéraux [39], les surfaces des métaux de transition [40], les oxydes non ferromagnétiques [41], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [42].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [43], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [43]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (III-3). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

#### III.3.6.a 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 distance 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 et 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.

### ***III.3.6.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :***

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).

### ***III.3.6.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.

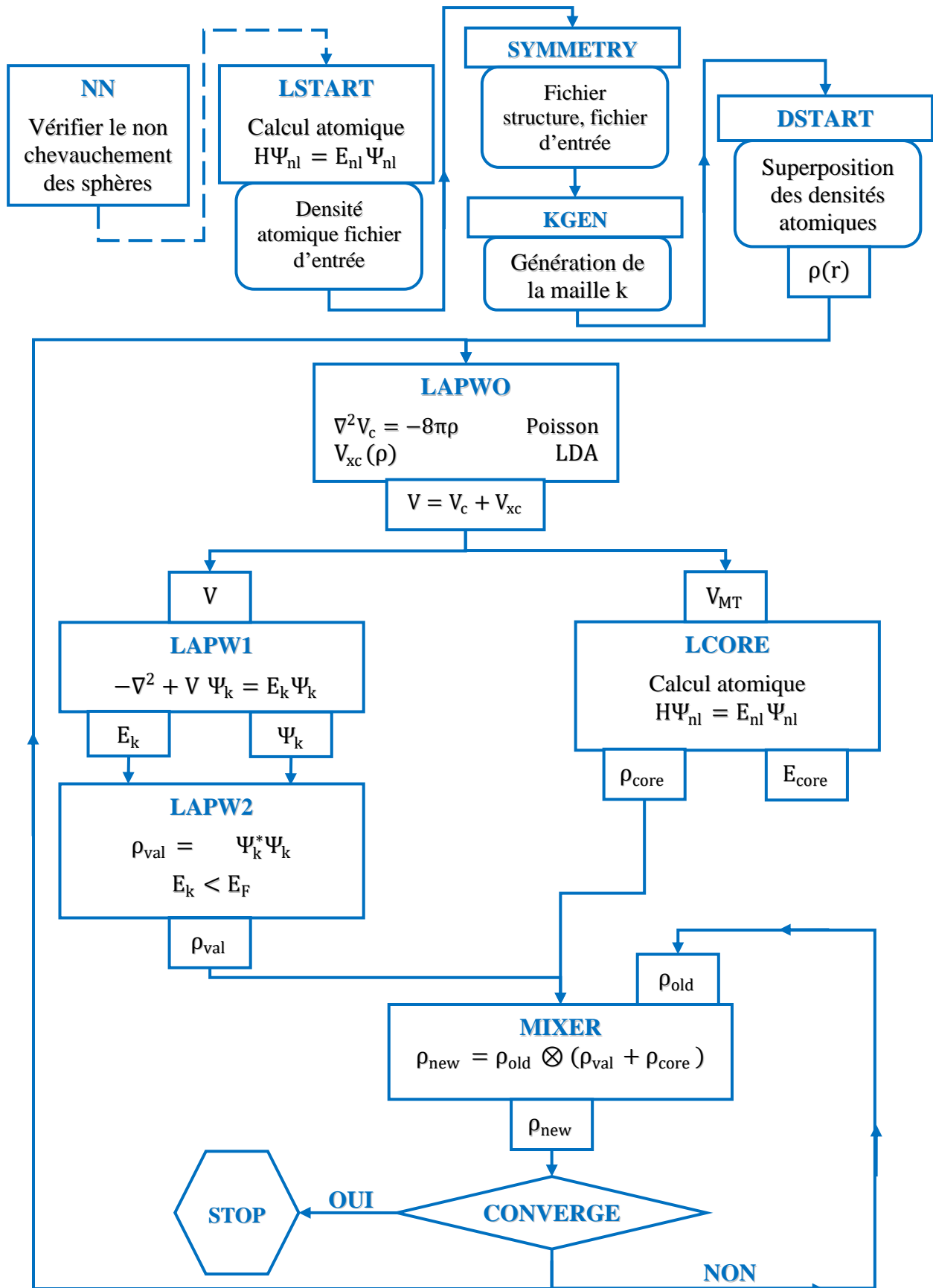


Figure III.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

**Conclusion :**

Les différents théorèmes et approximations de cette étude telles que (LAPW, FP-LAPW, etc) ont été exposés dans ce chapitre, pour comprendre les différentes propriétés physiques des matériaux qui consistent à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement non résolue.

La méthode de calcul FP-LAPW sera exploitée pour calculer les différentes propriétés optiques des matériaux double pérovskites  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  dopés au Lanthane (La) dans le chapitre prochain en raison de l'intégration de cette méthode dans le code WIEN2K.

**Références:**

- [1] De Broglie L. 1925 “Recherches sur la théorie des Quanta” *Annales de Physique* **10** (3) 22-128.
- [2] Dirac P. A. M. 1929 “Quantum mechanics of many-electron systems” *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **123**, 714-733.
- [3] Slater J. C. 1951 “A Simplification of the Hartree-Fock Method” *Physical Review Journals Archive* **81** (3) 385.
- [4] Slater J. C. 1974 “Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids” *New York, NY : McGraw-Hill Publisher*.
- [5] Zunger A. & Freeman A. J. 1977 “Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism” *Physical Review B* **16** (6) 2901.
- [6] Born M. & Oppenheimer J. R. 1927 “Zur Quantentheorie der Molekeln” *Annalen der Physik* **389** (20) 457-484.
- [7] Hohenberg P. & Kohn W. 1964 “Inhomogeneous Electron Gas” *Physical Review Journals Archive* **136** (3B) 864.
- [8] Hartree D. R. 1928 “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24** (1) 89-110.
- [9] Fock V. 1930 “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems” *Zeitschrift für Physik* **61** 126-148.
- [10] Kohn W. & Sham L. J. 1965 “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” *Physical Review Journals Archive* **140** (4A) 1133.
- [11] Wigner E. 1934 “On the Interaction of Electrons in Metals” *Physical Review Journals Archive* **46** (11) 1002.
- [12] Ceperly D. M. & Alder B. J. 1980 “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method” *Physical Review Letters* **45** (7) 566.
- [13] Perdew J. P. & Zunger A. 1981 “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems” *Physical Review B* **23** (10) 5048.
- [14] Hedin L. & Lundqvist B. I. 1971 “Explicit local exchange-correlation potentials” *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4** (14) 2064.
- [15] Perdew J. P. & Wang Y. 1992 “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy” *Physical Review B* **45** (23) 13244.
- [16] Perdew J. P. et al. 1992 “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation” *Physical Review B* **46** (11) 6671.

- [17] Perdew J. P., Burke S. & Ernzerhof M. 1996 “Generalized Gradient Approximation Made Simple” *Physical Review Letters* **77** (18) 3865.
- [18] Perdew J. P. & Wang Y. 1986 “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation” *Physical Review B* **33** (12) 8800.
- [19] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [20] Bloch F. 1928 “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern” *Zeitschrift für Physik* **52** 555-600.
- [21] Slater J. C. 1965 “Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 2: Symmetry & energy Bands in Crystals” *McGraw-Hill Publisher* Ch. 8.
- [22] Herring C. 1940 “A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals” *Physical Review Journals Archive* **57** (12) 1169.
- [23] Slater J. C. 1937 “Wave Functions in a Periodic Potential” *Physical Review Journals Archive* **51** (10) 846.
- [24] Korringa J. 1947 “On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal” *Physica* **13** (6-7) 392-400.
- [25] Ham F. S. & Segall B. 1961 “Energy Bands in Periodic Lattices—Green's Function Method” *Physical Review Journals Archive* **124** (6) 1786.
- [26] Krogh Andersen O. 1975 “Linear methods in band theory” *Physical Review B* **12** (8) 3060.
- [27] Singh D. 1991 “Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states” *Physical Review B* **43** (8) 6388.
- [28] Singh D. J. 1991 “Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd” *Physical Review B* **44** (14) 7451.
- [29] Goedecker S. & Maschke K. 1990 “Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials” *Physical Review B* **42** (14) 8858.
- [30] Takeda T. & Kubler J. 1979 “Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations” *Journal of Physics F: Metal Physics* **9** (4) 661.
- [31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [32] Singh D. & Krakauer H. 1991 “H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations” *Physical Review B* **43** (2) 1441.
- [33] Singh D. J., Schwarz K & Blaha P. 1992 “Electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions” *Physical Review B* **46** (9) 5849.
- [34] Sjösted E., Nordström L. & Singh D. J. 2000 “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method” *Solid State Communications* **114** (1) 15-20.

- [35] Madsen G. H. K. et al. 2001 “Efficient linearization of the augmented plane-wave method” *Physical Review B* **64** (19) 195134.
- [36] Hamann D. R. 1979 “Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials” *Physical Review Letters* **42** (10) 662.
- [37] Blaha P., Schwarz K. & Augustyn R. 1993 “Computer Code WIEN93” Technical University Vienna.
- [38] Schwarz K., Ambrosch-Draxl C. & Blaha P. 1990 “Charge distribution and electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ” *Physical Review B* **42** (4) 2051.
- [39] Winkler B., Blaha P. & Schwarz K. 1996 “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite” *American Mineralogist* **81** 545-549.
- [40] Kohler B. et al. 1995 “Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)” *Physical Review Letters* **74** (8) 1387.
- [41] Wang X. G. et al. 1998 “The Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry” *Physical Review Letters* **81** (5) 1038.
- [42] Blaha P., Schwarz K., Dufek P. & Luitz J. 1997 “WIEN97” Technical University, Vienna.
- [43] Blaha P. et al. 2001 “WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties” *Techn. Universitat Publisher Wien, Austria* ISBN 3-9501031-1-2.

# Résultats et discussions

---



### IV.1. Introduction :

Les matériaux ferroélectriques (MFE), en plus de leur qualification de dispositifs à semi-conducteurs-photovoltaïques (PV) traditionnels, montrent une polarisation spontanée et un champ de dépolarisation intégré pour séparer les paires électron-trou photo-excités [1]. En raison d'une réponse possible de ferroélectricité et d'autres propriétés de couplage, les MFE sont appliqués dans les supports de stockage en mémoires [2], aux transistors à effet de champ et en mémoires à accès aléatoire [3]. Dans les hétérojonctions PN et Schottky où la séparation des charges est réalisée par un potentiel intégré près de l'interface, la photo-tension de sortie est limitée par l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) des absorbeurs des cellules solaires (CS). La valeur idéale de cette énergie est connue comme étant égale à 1,34eV [4]. Les performances de ces dispositifs optiques (cellules solaires) sont basées sur les différentes propriétés optiques des matériaux avec lesquelles sont fabriqués. Parmi les matériaux les plus utilisés dans le domaine optique, notant les matériaux pérovskites et précisément les doubles pérovskites. Pour cette raison, nous réaliserons deux parties dans ce chapitre :

Dans la première partie, nous présenterons l'influence du dopage de Lanthane sur les différentes propriétés électroniques, optiques et magnétiques des doubles pérovskites BFCO ( $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ). Nous concentrerons en suite nos efforts sur l'étude d'un matériau double pérovskite du type BFCO ( $(\text{La}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeCrO}_6$ ) pour la valeur de  $x=0,25$ . Afin de calculer les différentes propriétés de ce matériau, nous exploiterons l'approximation GGA+U et le code WIEN2K comme une méthode et un outil de calcul appropriés.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du comportement électrique d'une cellule solaire à base de pérovskite BFCO ( $(\text{La}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{FeCrO}_6$ ) en utilisant le logiciel SILVACO-Atlas. Pour réaliser cette étude nous allons simuler les différentes caractéristiques électriques courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V), puis nous allons extraire les différents paramètres tels que le courant photogénéré  $I_{ph}$ , la tension en circuit-ouvert  $V_{OC}$ , la puissance maximale  $P_{max}$  et le facteur de forme FF de cette cellule. Afin de vérifier les bonnes performances de cette cellule à base de notre

perovskite, nous réaliserons une étude comparative avec celles de la cellule solaire en technologie de silicium (Si).

#### IV.2.1 Méthode et Détails du Calcul :

Dans ce travail, la méthode *FP-LAPW* des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total, développée par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [5-6] a été utilisée pour calculer les différentes propriétés électroniques et optiques du matériau double perovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$ . Nous avons appliqué les mêmes conditions pour l'énergie de cutoff égale à  $l_{max} = 10$  et  $R_{mt} \times K_{max} = 8$ . Les valeurs des rayons muffin-tin *RMT* sont, 2.00, 1.80, 1.90 et 1.60 u.a pour les atomes *Ba*, *Ti* (*Sc*, *V*, *Cr*), *Nb* et *O* respectivement. Nous avons utilisé aussi l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) de Perdew- Burke- Ernzerhof [7], pour l'estimation du terme d'échange et de corrélation. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente avec 104 points *k* dans la zone réduite de Brillouin [8].

Dans nos calculs [9], nous avons traité les états :  $Bi(5d^{10}6s^26p^3)$ ,  $La(5d^16s^2)$ ,  $Fe(3p^63d^64s^2)$ ,  $Cr(3p^63d^54s^1)$  et  $O(2s^2p^4)$  comme étant des états de valence tandis que les autres sont considérés comme des états de cœur. L'optimisation des doubles perovskites se fait de la même manière que pour les simples perovskites en utilisant l'équation de Murnaghan [10].

#### IV.2.2 Structures de l'état fondamental et ordres magnétiques :

La perovskite  $Bi_2FeCrO_6$  n'a pas encore été réalisée expérimentalement (Au moment d'écrire ces lignes), mais il a été théoriquement prédit qu'il serait ferrimagnétique (avec un moment magnétique de 2  $\mu B$ ) et ferroélectrique (avec une polarisation de 80  $\mu C/cm^2$ ). La structure de l'état fondamental prédite est très similaire à la structure *R3c* de  $BiFeO_3$ , sauf que dans chaque seconde (111) couche, les cations  $Fe^{3+}$  sont remplacés par  $Cr^{3+}$ , ce qui réduit la symétrie au groupe spatial *R3*. Une telle structure ordonnée de site B pourrait être réalisée par (111) croissance couche par couche sur un substrat approprié.

La structure de l'état fondamental de  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  a été calculée avec l'optimisation des géométries d'une gamme de configurations de départ, obtenues par congélation dans des modes de phonons instables à haute symétrie de  $\text{BiCrO}_3$  et  $\text{BiAlO}_3$ . [11]

Les énergies des structures contraintes aux symétries résultantes sont répertoriées dans le tableau IV.1 pour deux configurations : ferromagnétique et l'équivalent ferrimagnétique de l'ordre antiferromagnétique de type G, dans lequel tous les spins dans le même plan (111) sont alignés ferromagnétiquement, avec un alignement antiparallèle des spins dans des plans (111) adjacents.

La structure d'énergie la plus basse de toutes les combinaisons essayées a une symétrie R3 (groupe spatial 146), avec des rotations alternées des octaèdres d'oxygène autour de la direction [111], combinés avec des déplacements relatifs de tous les ions le long de [111]. Cette structure est étroitement liée à la structure R3c trouvée expérimentalement pour  $\text{BiFeO}_3$ , mais avec un abaissement de symétrie supplémentaire dû aux différents cations B. D'après le tableau IV.1, on peut également voir que la configuration ferrimagnétique a une énergie plus faible que le cas ferromagnétique pour toutes les symétries structurales. Le moment magnétique net du boîtier ferrimagnétique est de  $2 \mu\text{B}$  par paire Fe-Cr, ce qui correspond à une aimantation de  $160,53 \text{ emu/cm}^3$  dans le cas de la structure R3 à l'état fondamental. Il est également clair d'après le tableau IV.1 que les différences d'énergie typiques entre différentes configurations magnétiques sont significativement plus petites que les différences d'énergie dues à différentes symétries structurales. De plus, les paramètres structurels obtenus pour l'ordre FM et FiM au sein d'une symétrie structurale donnée ne diffèrent que légèrement.

space group	magnetic ordering	$E$ [eV/f.u.]
$Pm\bar{3}m$	FM	1.722
	FiM	1.670
$Cmca$	FM	1.215
	FiM	1.096
$P4/mnc$	FM	0.837
	FiM	0.683
$R3m$	FM	0.612
	FiM	0.473
$R3$	FM	0.176
	FiM	0.000

**Tableau IV.1 :** Énergies totales par unité de formule de  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ , pour différentes symétries structurales par rapport à la structure de l'état fondamental pour l'ordre ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM), respectivement. [11]

Pour exclure l'existence d'une configuration magnétique plus compliquée avec une énergie plus faible, la taille de la cellule unitaire est doublée le long de l'un des vecteurs du réseau rhomboédrique et comparé les énergies totales pour toutes les configurations de spin colinéaires possibles dans la super cellule résultante. La maille unitaire doublée permet des configurations de spin avec alignement antiparallèle de cations magnétiques de même type, ce qui conduirait à une annulation de l'aimantation macroscopique. Pour ces calculs, aucune relaxation structurale supplémentaire n'a été effectuée; la structure a été fixée à celle obtenue par relaxation au sein de la symétrie ferrimagnétique R3. Sur la base des structures très similaires que nous avons obtenues ci-dessus pour les commandes FM et FiM, une relaxation structurale supplémentaire modifie les énergies relatives des différentes configurations de spin. Il a été constaté que la configuration ferrimagnétique « de type G » décrite ci-dessus est bien l'état fondamental, et aucune annulation de l'aimantation macroscopique ne se produit. Nous n'avons pas étudié l'effet du couplage spin-orbite et la possibilité de structures de spin non colinéaires ou d'ordre magnétique à grande longueur d'onde.

Pour  $\text{BiFeO}_3$ , à la fois la structure et la configuration magnétique sont bien établies. La véritable structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  montre quelques légers écarts par rapport à l'ordre idéal de type G, c'est-à-dire une structure en spirale de grande longueur d'onde dans la masse et une légère inclinaison des moments magnétiques dans les films minces, tous deux causés par spin-orbite couplage. Cependant, ces effets sont

plutôt faibles et ne sont pas pertinents pour la présente étude. Dans le cas de  $\text{BiCrO}_3$ , nous avons également contraint le système à avoir une symétrie rhomboédrique  $R3c$  et un ordre antiferromagnétique de type G, bien que récemment ce système ait été signalé comme ayant une symétrie monoclinique. Cela a été fait afin de pouvoir comparer systématiquement les propriétés de la série de composés  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  et  $\text{BiCrO}_3$ . Les constantes de réseau, les angles rhomboédriques, les volumes de cellules unitaires et les paramètres structurels internes pour les trois systèmes sont résumés dans le tableau IV.2. Les constantes de volume et de réseau augmentent sur la série  $\text{BiCrO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , en raison du plus grand rayon de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  à spin élevé par rapport au  $\text{Cr}^{3+}$ . De même, l'angle rhomboédrique est réduit. Les paramètres structurels internes, c'est-à-dire les positions des atomes dans la cellule unitaire, sont très similaires dans les trois systèmes. Cela reflète en partie le fait que Bi est l'ion "actif" provoquant la distorsion ferroélectrique.

		$\text{BiCrO}_3$	$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$	$\text{BiFeO}_3$
$a$ [Å]		5.43	5.47	5.50
$\alpha$ [°]		60.37	60.09	59.99
$V$ [Å <sup>3</sup> ]		114.47	116.86	117.86
<b>Bi</b>	$x$	0.000	0.000/0.503	0.000
<b>Cr/Fe</b>	$x$	0.228	0.226 (Cr)/0.7(Fe)	0.228
<b>O</b>	$x$	0.546	0.547/0.045	0.542
	$y$	0.952	0.948/0.450	0.942
	$z$	0.407	0.405/0.898	0.368

**Tableau IV.2:** Constante de réseau calculée  $a$ , angle rhomboédrique, volume  $V$  et paramètres structurels internes pour  $\text{BiCrO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  et  $\text{BiFeO}_3$ . [11]

**Remarque :** vu que la taille du Lanthane La est très proche de celle de Bi (en terme de rayon atome), et puisque la concentration du La exploiter ici sensé de ne pas avoir changer la phase cristalline  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ , nous avons considéré pour tous ce qui suit les propriétés structurelle du  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  bien sur après minimisation des forces interne entre atome après l'incorporation du La.

### IV.3. Propriétés des matériaux BFCO dopés au Lanthane (La) :

#### IV.3.1 Propriétés Electroniques :

##### IV.3.1.a. Optimisation du gap :

La plupart des MFE sont des oxydes de pérovskite (de formule chimique  $ABO_3$ ; où A, B sont respectivement les anions et les cations) de gap  $E_g$  supérieur à 3,3eV. L'absorption optique (représenté par le coefficient d'absorption  $\alpha$ ) et la grande valeur de  $E_g$  des MFE pérovskites-oxydes (notés tout au cours de ce chapitre par MFEPO) sont des points critiques limitant ces matériaux pour des applications photovoltaïques. En termes de rendement de conversion de puissance (PCE), une faible absorption de lumière dans le visible et une conductivité globale faible affectent négativement les performances PV des MFE et les limitent pour de telles applications. Cela est vrai malgré que les PCE présentés par ces absorbeurs et estimés dans des dispositifs à jonction unique, soient potentiellement au-delà de la limite de Shockley-Queisser [12].

Pour réduire le gap des MFEPO afin d'absorber plus de lumière visible, les chercheurs ont exploré des approches efficaces telles que le dopage au cation (B) [13], modifiant ainsi les liaisons B-O, donc ajustant les gaps dans la plage de 1,4 à 2,7eV en adaptant l'ordre cationique Fe/Cr et la taille du domaine [14]. Cependant, le dopage cationique, tel que la substitution du bismuth (Bi) qui réduit  $E_g$  des MFEPO, produit également des défauts non stœchiométriques de désordre structurel (spécialement des lacunes O) dans les systèmes. Il réduit aussi la mobilité des porteurs et affaiblit les propriétés de transport des oxydes ferroélectriques (OFE) dopés au site B, de sorte que la plupart des solutions solides OFE semi-conductrices dopées aux cations (Sc) ont encore des densités de photocourant en sortie et des PCE faibles [15].

##### IV.3.1.b. Effet de la centrosymétrie dans les BFCO dopés au La :

Les doubles pérovskites (DP)  $Bi_2FeCrO_6$  (BFCO), où la ferroélectricité et le ferromagnétisme coexistent, possèdent un PCE  $\sim 8.1\%$  [16], même avec une optimisation du gap [14]. Dans les systèmes multiferroïques à base de bismuth (Bi), dans lesquels les ions  $Bi^{3+}$  occupent des sites anioniques, une paire isolée (alone pair)

$6s^2$  stéréochimiquement active, induit des symétries dans les oxydes magnétiques qui atténuent les distorsions structurelles et conduisent à la ferroélectricité [5].

De ce fait, une structure non centrosymétrique des multiferroïques (MF) à base de bismuth présente une forte symétrie d'inversion (qui est prometteuse pour le PV) via une polarisation électrique spontanée, favorisant la séparation requise des porteurs photo-excités et permettant des tensions en sortie ouverte pouvant dépasser les gaps de tels matériaux [6]. Les grandes constantes diélectriques ( $\epsilon$ ) et les amplitudes de polarisation propres aux MFEPO constituent également des avantages innés pour la séparation des porteurs de charge photo-excités [4].

Les pérovskites-oxydes multiferroïques (POMF) ont attiré l'intérêt théorique et expérimental en raison de l'optimisation possible de leur magnétisme, bien qu'aucun de ces matériaux ne présente de polarisations électriques/magnétiques significatives et robustes à la température ambiante, en les mettant en contact avec d'autres oxydes de métaux de transition [7]. Les doubles pérovskites DP à base de Bi possèdent des propriétés électroniques et optiques souhaitables telles que l'absorption excellente de la lumière, ce qui fait d'eux des alternatives (sans plomb) aux pérovskites organiques-inorganiques (hybride) [8]. Malgré cela, peu d'intérêt est tenu à leurs propriétés optoélectroniques.

D'autre part, les cellules solaires (CS) à base de  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ , qui sont d'excellentes alternatives à la toxicité élevée du cadmium dans les absorbeurs de CdTe, ont montré des propriétés prometteuses [10]. L'optimisation des propriétés optiques et électriques des BFCO dopées au lanthane (La) (notées LBFCO), par un contrôle judicieux de la composition et la taille des matériaux, devrait faire de ces absorbeurs des candidats intéressants pour les dispositifs optoélectroniques. Ce qui permet de développer des principes de conception systématiques qui accélèrent la découverte de nouveaux matériaux moins coûteux et plus efficaces pour répondre aux besoins d'applications photovoltaïques à large spectre.

### IV.3.2. Propriétés optiques :

Pour améliorer la réponse électrique dans les MF à base de Bi, les éléments de terres rares (tels que La) pourraient être substitués au Bi [17], où la cycloïde de spin caractérisant les matériaux massiques à base de Bi disparaît suite au dopage par La [18]. Puisque les photo-tensions atteintes à partir des dispositifs SC simples sont principalement limitées par le gap des couches absorbantes, nous nous concentrons tout d'abord sur l'accordage du gap des DP  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ , pour obtenir un compromis remarquable ingénierie du gap/optimisation d'absorption (i.e., compromis  $E_g/\alpha$ ). En littérature, Vijayanandhini et collaborateurs [10] ont signalé via des mesures de susceptibilité (en fonction de la température) faites sur la structure orthorhombique (groupe spatial  $Pnma\#62$ ) LBFCO en DP, un ordre ferrimagnétique (FiM) ou ferromagnétique faible (avec une transition paramagnétique supérieure à 400 K) pour ces systèmes. Khare et autres [16] ont mentionné que les propriétés magnétiques de LBFCO sont influencées par l'effet de contraintes et par l'orientation cristallographique induite par cette action. Les films épitaxiaux des DP  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{FCO}$  présentent d'énormes contraintes compressives cohérentes permettant d'induire un moment magnétique important. Ainsi, l'ingénierie de contraintes des PO peut également être utilisée d'une manière ou d'une autre pour l'accordage du gap [16].

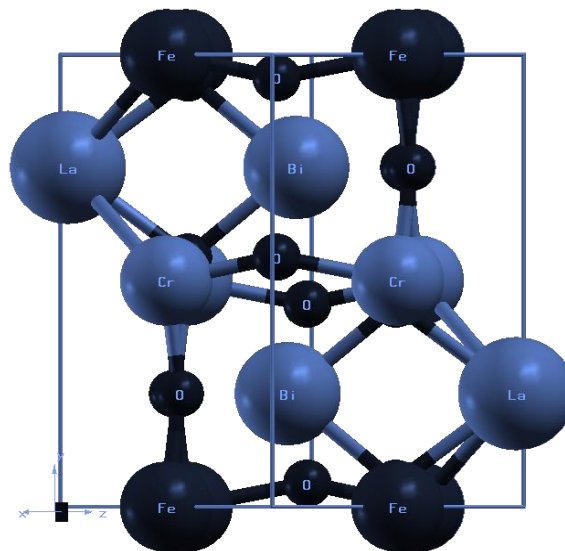
### IV.3.3. Propriétés magnétiques :

Afin d'améliorer davantage les moments de la phase FM et de réduire de manière significative les courants de fuite dans les matériaux BFCO volumiques, Bi a été substitué dans la structure double pérovskite très déformée de BFCO [19] par La (Lantane métal des terres rares) [20], car  $\text{La}^{3+}$  est préférable pour remplacer  $\text{Bi}^{3+}$  en raisons de similarités de valences et rayons ioniques. De plus nombreuses transitions de phase découlent de la substitution de Bi par La et puissent se produire dans les MFEPO à base de bismuth lorsque la teneur en La ( $x$ ) augmente [21], tout comme la structure  $R3c$  survenant dans la plage de  $x : 0,1-0,3$  pour  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  [22].



#### IV.4. Structure cristalline des doubles pérovskites BLFCO-La ( $x=0.25$ ) :

L'ajustement de gap des BLFCO est conçu pour améliorer le rendement des cellules solaires à base de ces matériaux par un contrôle des fractions molaires des cations et leurs distributions dans les structures double pérovskite  $(\text{Bi}, \text{La})_2\text{FeCrO}_6$ . Notre étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) au sein de l'approximation de gradient généralisé (GGA) (+U: Paramètre Hubbard), porte principalement sur les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de la double pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  dans la structure  $pnma$  et phase magnétique  $\text{FiM}$ . L'étude montre les effets de substitution de La sur le rendement via un accordage du gap, ce qui est essentiel pour optimiser les caractéristiques de performance des BLFCO appliqués aux cellules solaires [14].



**Figure. IV.1.** Structure cristalline  $pnma$  (# 62) de DP BFCO La substitué au Bi (substitution de 25% de La dans le site de Bi): une structure idéale de DP ordonnée  $AA'BB'O_6$  ( $A=\text{La}$ ,  $A'=\text{Bi}$ ,  $B = \text{Fe}$  et  $B' = \text{Cr}$ ). Pour la phase magnétique  $\text{FiM}$ , l'état de spin de  $(B, B')$  est  $(+, \uparrow$  ou  $up, -, \downarrow$  ou  $dn)$ . [23]

La figure IV.1 ci dessus, montre la structure LBFCO utilisé dans cette étude avec les paramètres de réseau  $a = 5.5393 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.8171 \text{ \AA}$  et  $c = 5.5246 \text{ \AA}$  [14,15].

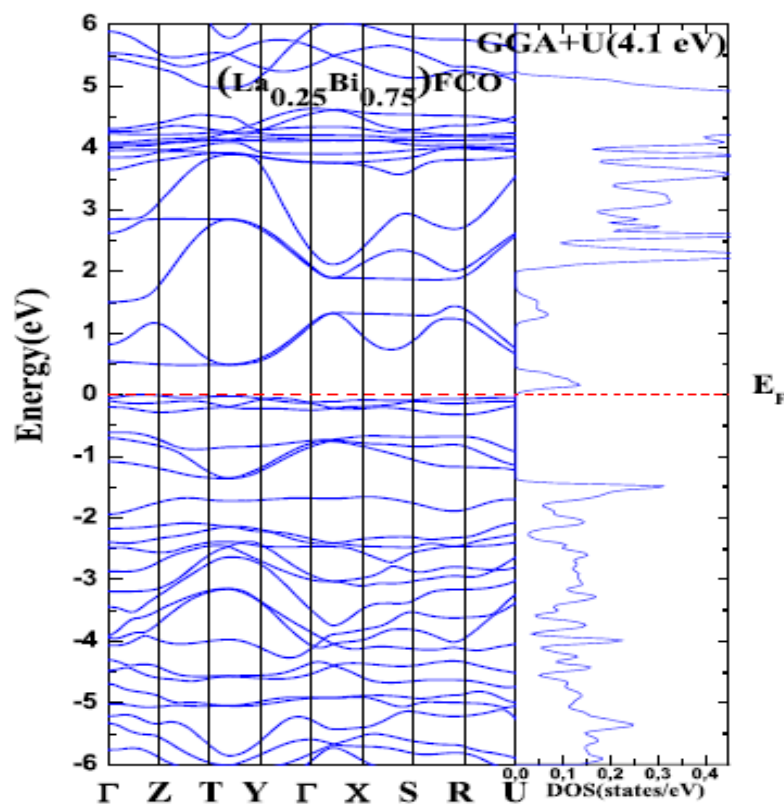
Motivés par la synthèse réussie de la double pérovskite à base de Bi [17], où on pouvait optimiser diverses propriétés de la double pérovskite type LBFCO, nous avons

men é dans cette th èse une étude fructueuse de premier principe des propri étés optiques de l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ . L'alliage ordonn é  $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$  (LFCO) qui équivaut à un super-réseau artificiel de  $\text{LaFeO}_3/\text{LaCrO}_3$ , a été synth étisé par Ueda et collaborateurs [18], pr édisant un ordre FiM à partir des calculs GGA de structures de bandes [19]. Baettig et collaborateurs [20] ont propos é le compos é analogue  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (BFCO) à base de Bi pr ésentant un ordre de FiM [21], bien que le couplage magn étique entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  ait été pr édit en termes de super-échange comme étant FiM ou FM [22].

#### IV.5. Propri étés des BFCO-La ( $x=0.25$ ) :

##### IV.5.1. D épendance des propri étés magn étiques/électroniques des BFCO-La ( $x=0.25$ ) :

Pour montrer l'impact de l'accordage du gap sur l'optimisation du coefficient d'absorption, nous avons pr ésent é à la figure IV.2 les structures de bande d épendantes du spin, corr élées aux densités totales d'états (DOS) de la phase FiM de l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ .



**Figure IV.2.** DOS total et structure de bande électronique des couches absorbantes de  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  (25% de Bi substitu é par La).

La raison pour laquelle nous avons adopté une telle phase magnétique dans nos calculs pour l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  est l'ordre magnétique FiM de  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FCO}$  (pour  $x = 0$ ) [27-25-19], où Cr est de spin-dn alors que Fe est de spin-up [10-18]. À partir des calculs des structures de bande, l'état fondamental LFCO (pour  $x=1$ ) pourrait être FiM [25]. Un tel ordre ( $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) présente des moments magnétiques locaux optimaux de  $(-2.59, 4.09) \mu\text{B}$  et un gap d'environ 1,52 eV. Contrairement au comportement métallique de la structure  $R_3$  présent par BFCO [26], ce qui est lié au facteur de tolérance de Goldschmidt [19–29],  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  possède dans la symétrie  $pnma$  et la phase FiM un caractère semiconducteur (SC) avec un gap de nature directe.

D'après l'étude de l'état fondamental de la double pérovskite (BFCO) substitué à La, avec Bi substitué à La jusqu'à 25% par la théorie DFT et l'approximation GGA+ $U$ , nous avons trouvé que la pérovskite  $\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{FeCrO}_6$  a une phase FiM-SC et un gap spin-down optimal de 1,52 eV proche de la valeur idéale de 1,34 eV. Pour les applications des cellules solaires, d'excellentes propriétés optoélectroniques pour les LBFCO, telles que le gap optimal ( $\leq 1,5$  eV), pourraient être prédites. Tout comme les BFCO,  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  devrait aussi être un exemple de telle combinaison orbitale  $d_5-d_3$ , et que les moments magnétiques locaux se trouvent être  $(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}) = (-2.56, 4.14) \mu\text{B}$ , au lieu de  $(-2.18, 3,70) \mu\text{B}$  pour BFCO [30], lorsque l'ordre magnétique dans une telle structure double pérovskite ordonné pourrait être contrôlé par l'état de spin de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

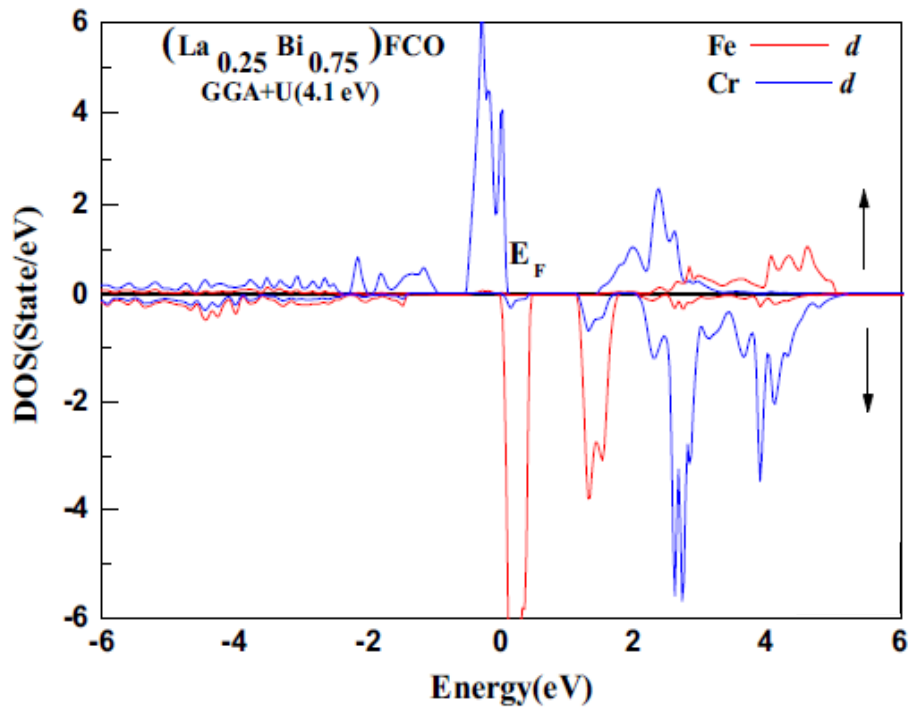
Via une structure de bande dépendante du spin correspondant et illustrée à la figure. IV.2, on peut clairement remarquer la phase FiM de la double pérovskite  $\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{FeCrO}_6$ , dont la structure électronique pourrait être étudiée.

- Dans le canal spin-up, les bandes proviennent principalement des états O-2p et Cr-3d<sub>t2g</sub>. Les bandes vides correspondent presque à des états Fe-3d<sub>t2g</sub> et les états supérieurs à Fe-3d<sub>deg</sub>, Cr-3d<sub>deg</sub> et Bi-6p.
- Dans le canal spin-dn, les bandes remplies et vides proviennent des états O-2p et Fe-3d, et des états Cr-3d et Bi-6p, respectivement. Contrairement au canal spin-up,

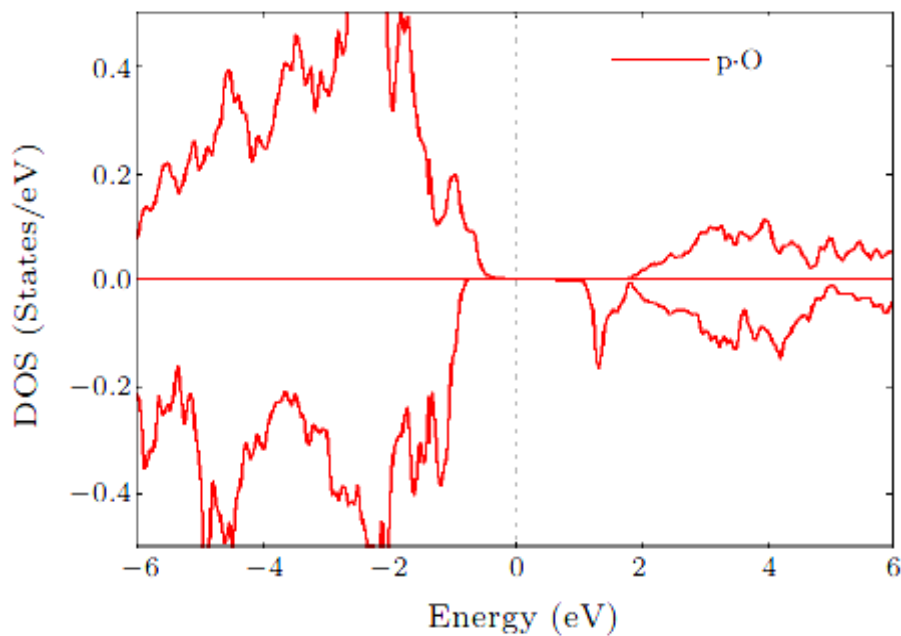
les états Fe-3d s'hybrident avec O-2p et ceux de Cr-3d interagissent fortement avec le Bi-6p. L'espace formé devrait se situer entre les bandes de Cr-d remplies et de Fe-3d vides, qui proviennent principalement d'une division du champ cristallin due à une déformation des octaèdres O plus d'une séparation par échange de spin des électrons 3d. L'interaction principale de spin selon laquelle un atome O entre ses intermédiaires d'atomes Fe/Cr les plus proches est due au fait que les spins contribuent aux moments magnétiques opposés formant le ferrimagnétisme. Une telle interaction devient sensiblement plus faible à partir des paires de spins les plus proches des voisins de plus proche voisinage.

La figure IV.3 montre la densité d'états (DOS) totale tenant compte de l'effet du spin et la DOS partielle dans les calculs GGA+U projetés dans les états de Fe/Cr et Bi/La dans l'intervalle d'énergie allant de -6 eV à 6 eV (Figures IV.3 et IV.5). Les BFCO suite à la substitution par La devraient subir un basculement d'octaèdres pour optimiser l'environnement local autour du cation La/Bi [29], en raison de la valeur cruciale et des différences de taille entre les cations Fe<sup>3+</sup> et Cr<sup>3+</sup> afin de contrôler les propriétés physiques de telles double pérovskite [31]. Les inclinaisons octaédriques devraient modifier le chevauchement entre les états d-Fe/Cr et les états 2p-O, et affecter ainsi de manière significative les propriétés des MFEPO [30]. En terme d'énergie, les états de l'ion Fe/Cr ont tendance à se diviser en trois plus faibles états de dégénérescence 3d<sub>2g</sub> et deux états dégénérés 3d<sub>eg</sub>, s'étalant aux plus hautes énergies et pointant respectivement loin des atomes d'oxygène, ce qui provoque la déformation des liaisons Fe/Cr-O. Ces distorsions dites de type 'Jahn-Teller' ont un impact significatif sur les propriétés électroniques et magnétiques de telles doubles pérovskites [32]. Notre matériau a ses états d proches du niveau de Fermi (E<sub>F</sub>), tendant à former un petit chevauchement avec les états O-2p en raison de leurs bandes spatiales étroites. Cependant, l'orbitale à parité unique de Bi<sup>3+</sup> (6s<sup>2</sup>), à savoir le niveau orbital externe (d'énergie) de Bi<sup>3+</sup>, a une configuration d'électrons 5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>, dans laquelle une paire isolée existe. L'activité stéréochimique est responsable d'une distorsion ferroélectrique qui survient toujours lors de la substitution de La<sup>3+</sup> par Bi<sup>3+</sup>,

et qui est plus probablement causée par la diminution de l'activité des paires isolées de Bi [33].



*Figure. IV.3. DOS partielle projetée dans les sphères atomiques de Fe et Cr-d de BFCO substitué par DP La (avec 25% de Ba substitué par La).*



*Figure. IV.4. DOS partielle projetée dans les sphères atomiques de O de BFCO substitué par DP La (25% de Ba substitué par La).*

Si on superpose les Figures IV.4 et IV.5, on peut voir que l'orbitale O-2p s'étendant au-dessous de  $E_F$  de  $-6$  à  $-0.25$  eV se chevauche avec l'orbitale Fe-3d<sub>t<sub>2g</sub></sub> principalement dans le panneau up. L'état de Cr-3t<sub>2g</sub> dans le sens opposé s'étendant de  $-6$  à  $-0,75$  eV se chevauche aussi avec O-2p. Un gap apparaîtrait au niveau du canal down centré sur  $E_F$ , au-dessus duquel les orbitales Fe-3d<sub>t<sub>2g</sub></sub> et Cr-3d<sub>eg</sub> agissent presque alternativement:  $1-1,8$  eV pour Fe (panneau down) et  $3-6$  eV pour Cr (panneau up). La figure IV.5 illustre un caractère typique d'électron à paire unique polarisé, dû à la substitution La dans le site Bi de 6s<sup>2</sup> électrons qui affectent fortement la structure cristalline et l'ordre magnétique de notre DP (La<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>. Bien que Bi<sup>3+</sup> et La<sup>3+</sup> aient des rayons ioniques proches, une contribution importante est introduite par la paire extrêmement polarisable Bi<sup>3+</sup>/6s<sup>2</sup> due à sa distorsion de réseau locale anisotrope. La présence de cette paire peut jouer ici un rôle important en réduisant la symétrie.

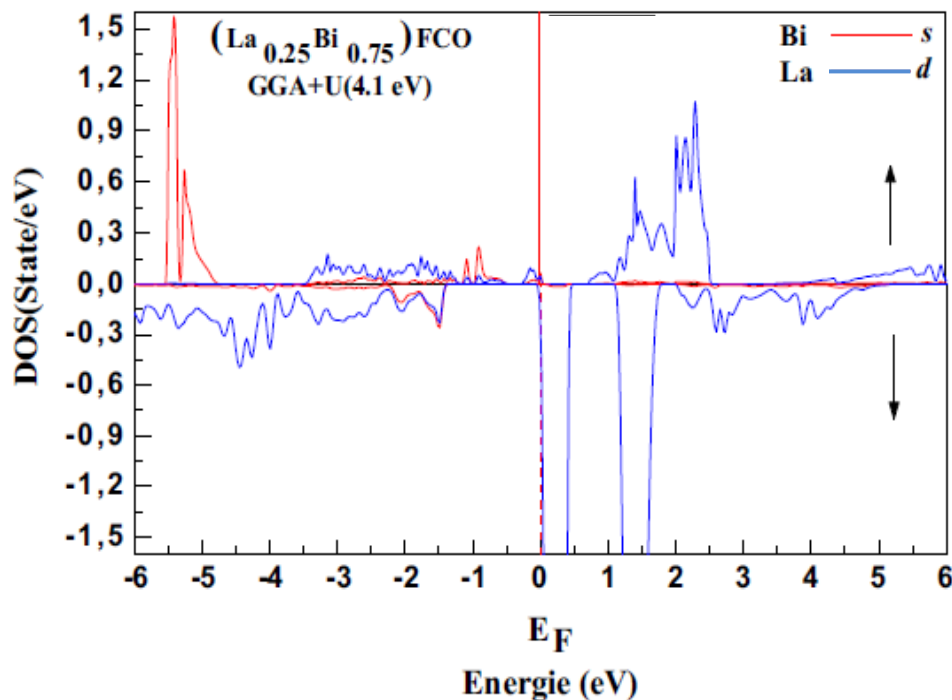


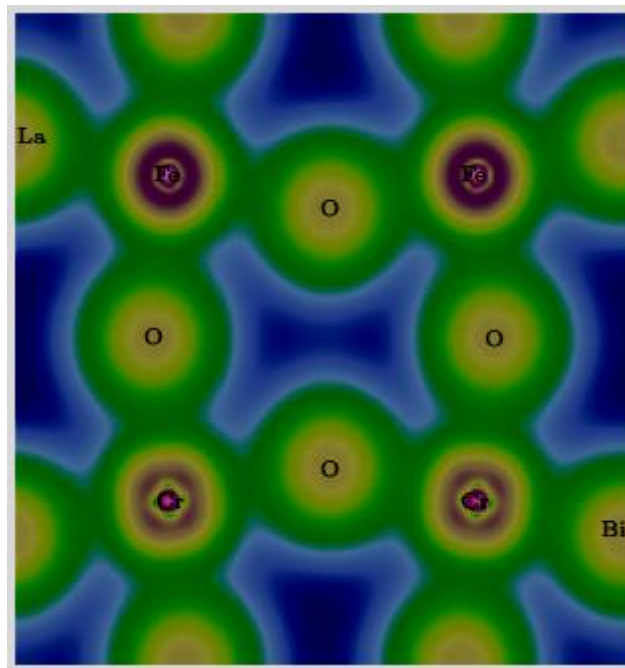
Figure. IV.5. DOS partielle projetée dans les sphères atomiques de La-d et Bi-s de DP-BFCO substitué par La (avec 25% de Ba substitué par La).

En fait, comme dans les pérovskites à base de plomb [13, 20], la substitution des sites Bi de BFCO-DP par des terres rares devrait réduire  $E_g$ , en raison du caractère

covalent / ionique entre le site anion et (Fe, Cr) par O, qui est fortement lié à la différence d'électronégativité

#### IV.5.2. Effet de Liaison Covalente sur l'ajustement du Gap dans les BFCO Dopés au La :

Comme dans les pérovskites à base de plomb [7,26], substituer le site Bi de DP-BFCO par des éléments (comme La), dont les liaisons avec l'oxygène sont plus covalentes devrait moins réduire le gap, et les caractères covalents/ioniques sont fortement liés à la différence d'électronégativité entre les sites anioniques et (Fe, Cr) avec O. La figure IV.6 montre la distribution de la densité de charge de DP-BFCO avec une substitution par La dans le plan (110), on voit clairement que presque tous les atomes sont liés par covalence.



**Figure. IV.6.** Densité de charge de DP-BFCO avec substitution de La (50% de Bi substitué par La), dans le plan (110) contenant les cinq espèces. [23]

Comme on le sait, les super-réseaux artificiels  $\text{LaFeO}_3/\text{LaCrO}_3$  ordonnés en phase FiM ont été synthétisés par Ueda et ses collaborateurs [19-20]. Cela avait motivé Baettig et ses collaborateurs [21] pour proposer le composé à base de Bi analogue au BFCO, et présentant un ordre FiM [26]. A notre tour, cela nous a ensuite incité à améliorer encore les moments FM et à réduire considérablement les courants de fuite

dans les BFCO volumiques, dans lesquels Bi a été substitué dans une structure très distordue par La [22]. Comme déjà signalé, l'ion de terre rare  $\text{La}^{3+}$  préfère se substituer à  $\text{Bi}^{3+}$  à cause des similitudes valence et rayons ioniques [8].

#### **IV.5.3. Moments magnétiques des BFCO-La ( $x=0.25$ ) :**

Il convient de mentionner dans ce travail que  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  en phase FiM peut présenter des moments magnétiques en fonction de l'ordre de classement Fe /Cr dans les films. Une phase FiM semi-conductrice devrait mieux convenir à de nombreuses applications, principalement en raison de la prise en compte d'électrons centraux dans nos calculs à potentiel total. La substitution des sites Bi au La pourrait être liée à une magnétisation compliquée. Si les états de spin des ions peuvent être modifiés, l'application de GGA+ $U$  est cruciale pour obtenir un résultat significatif. Étant donné que le gap de la plupart des MFE à base d'oxydes solides est égal au moins à 3 eV, l'absorption se fait principalement dans la région ultraviolette (8% du spectre solaire seulement). La prédiction de nouveaux matériaux, tels que les FEOP à base de Bi avec une diminution du gap et la polarisation importante seraient hautement souhaitables.

#### **IV.5.4. Fonction diélectrique et indice de réfraction des BFCO-La ( $x=0.25$ ) :**

En fonction de l'énergie des photons, la partie imaginaire de la fonction diélectrique ( $\epsilon_2$ ) est une quantité essentielle indiquant diverses transitions interbandes dans les matériaux semiconducteurs, d'où dérive la partie réelle ( $\epsilon_1$ ) de cette fonction  $\epsilon(x)$ , comme le montre la figure. IV.7. Deux contributions à  $\epsilon(x)$  existent:

- Les transitions interbandes.
- Les transitions intrabandes.

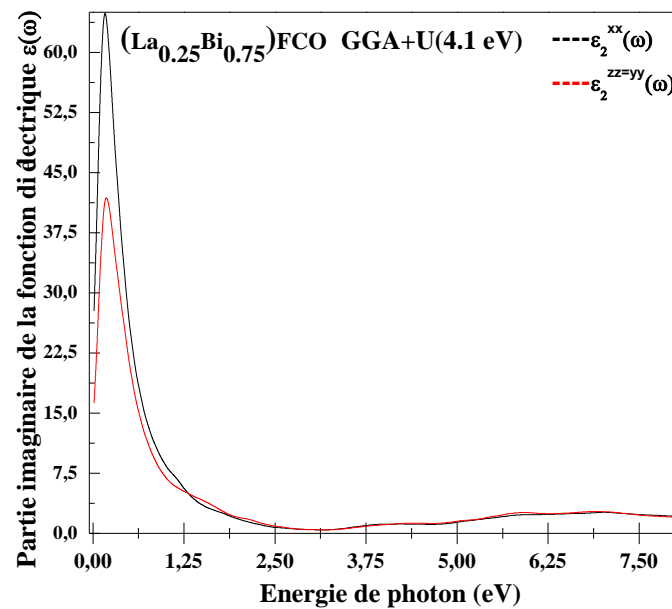
Ces dernières pourraient être négligées, car elles impliquent une dispersion des phonons et devraient contribuer à une faible mesure de  $\epsilon(x)$  [2].

Ces transitions déterminent principalement les propriétés électroniques des matériaux semiconducteurs et décrivent le transport des porteurs dans l'espace réel. Entre-temps,



les propriétés optiques sont à leur tour liées aux transitions interbandes, de sorte qu'une séparation stricte est impossible. Par conséquent, les propriétés optiques et électroniques des semiconducteurs sont intimement liées et doivent être discutées conjointement [34].

Pour bien comprendre le phénomène des transitions optiques dans ces pérovskites à base d'oxydes, nous nous concentrons dans la figure. IV.7 sur les principaux pics de  $\epsilon_2(x)$  et nous mentionnons des valeurs d'indice de réfraction estimées à  $E_g = 1,52$  eV pour être  $n^{xx} = 1,4$  et  $n^{zz-yy} = 1,1$  près de la limite de la gamme d'énergie exploitée expérimentalement. L'exemple de la figure IV.7 représente la DP  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  comme une couche absorbante.



**Figure .IV.7.** Partie imaginaire des constantes diélectriques  $\epsilon^{xx}$  et  $\epsilon^{zz-yy}$  (avec  $\epsilon^{yy}-\epsilon^{zz}$ ) pour les absorbeurs DP  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FCO$ . D'après nos calculs, l'indice de réfraction et la réflectivité sur incidence normale estimés à  $E_g = 1,52$  eV sont respectivement :  $n^{xx} = 1,4$  ;  $n^{zz-yy} = 1,1$  ;  $R^{xx} = 30\%$  ;  $R^{zz-yy} = 39\%$ .

#### IV.5.5. Conductivité optique des couches absorbantes des BFCO-La ( $x=0.25$ ) :

Pour les propriétés optiques auxquelles on s'intéresse beaucoup plus dans ce travail, la constante diélectrique complexe est exprimée par la relation suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (IV.1)$$

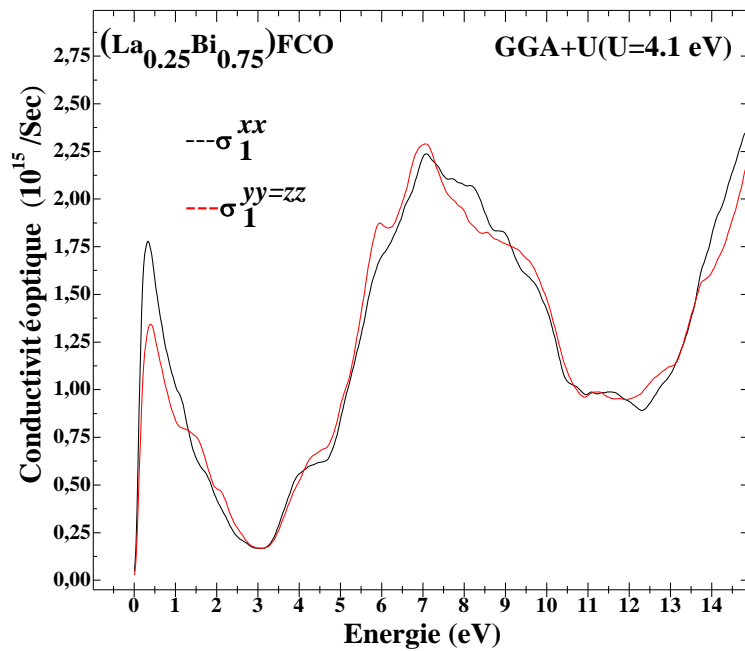
La deuxième constante est la conductivité optique présentée dans la figure.IV.8. :

$$\bar{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2 \quad (IV.2)$$

Ces paramètres sont des grandeurs physiques d'extrême importance. Les parties imaginaires sont liées entre eux par l'expression suivante:

$$\bar{\varepsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \bar{\sigma} \gg 1 \Rightarrow \sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \quad (IV.3)$$

Où  $\sigma_1$  est lié à la phase d'isolation de  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  dans les directions  $\sigma^{xx}$  et  $\sigma^{zz}$ -  $\sigma^{yy}$  comme le montre la figure IV.8.



**Figure .IV.8.** Parties réelles et imaginaires  $\sigma^{xx}$ ,  $\sigma^{zz-yy}$  des couches absorbantes  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$ .

La figure. IV.8 montre plusieurs pics dans les spectres  $\sigma_1$  de  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  en volume, correspondant aux excitations de plasmons, et qui apparaissent sur une plage d'énergie dévée (au-delà de 7 eV) et une gamme de basse énergie (0,34-1,35 eV) liés aux transitions interbandes et intrabandes, respectivement. Un seul pic aigu existe dans la gamme des basses énergies, mais plusieurs petits pics dans la haute

gamme coexistent aussi. Les principales positions de pointe sont localisées à 4,37 eV, 5,89 eV et 7,04 eV selon xx, zz-yy, et corrigées pour ces énergies.

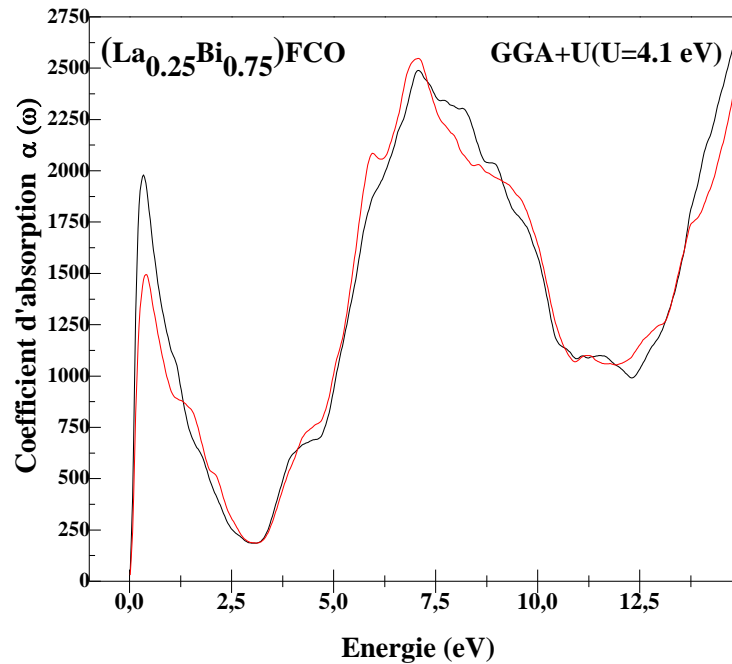
#### IV.5.6. Coefficient d'absorption de la couche absorbante des BFCO-La ( $x=0.25$ ) :

Quant à l'absorption  $\alpha(x)$  liée à ces transitions entre les états occupés et les états non occupés, elle est causée par les excitations dues à l'interaction des photons et des électrons. Cependant, le  $\alpha$  optique est dû à l'interbande et à l'intrabande de transitions (terme Drude [33]). Les positions des pics dans le spectre du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) correspondent à celles du spectre de  $\varepsilon_2(x)$ . En utilisant les deux parties de  $\varepsilon$  et  $\alpha$  (dont le spectre est illustré par Figure. IV.9) caractérisant un tel phénomène, celui-ci est défini comme l'énergie lumineuse absorbée en unité de longueur par unité d'énergie incidente [64] comme suit :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (IV.4)$$

Où  $c$  et  $\lambda$  sont respectivement ; la vitesse et la longueur d'onde de la lumière dans le vide. La lumière incidente sur les couches absorbantes  $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$  peut provoquer l'excitation des électrons du sol de la bande de valence à la bande de conduction ou d'une sous-bande à une sous-bande supérieure, où l'énergie que les photons nécessitent est fournie, et la lumière doit être absorbée par les couches [34].

La figure IV.9 montre qu'à 0,34 eV, 7,04 eV et 14,88 eV, la contribution du spectre  $\alpha$  pour  $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$  peut être liée aux transitions entre les niveaux d'énergie dans les bandes qui sont plus proches les uns des autres, et donc, conduit à l'élargissement des spectres d'absorption.



**Figure. IV.9.** Coefficient d'absorption  $\alpha^{xx}$  &  $\alpha^{zz-yy}$  de la couche absorbante  $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ .

Au-delà de ces premiers pics, d'autres apparaissent et pourraient être dus à la nature des atomes induits par La- dans le réseau  $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$ . A des énergies plus élevées, l'absorption due aux transitions de la bande de valence à la bande de conduction est très aigüe et conduit à des spectres très nets. Plusieurs pics de coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) apparaissent au-delà des sommets ci-dessus à des énergies faibles.

A partir des calculs prévus pour la fonction diélectrique de  $(La_{0,25}Bi_{0,75})_2FeCrO_6$  et les paramètres optiques connexes, il s'est avéré que les couches absorbantes de ces doubles pérovskites dopées au lanthane présentent des performances nettement supérieures, telles que des conductivités optiques  $\sigma_1^{xx}$  et  $\sigma_1^{xx-yy}$  à l'origine.

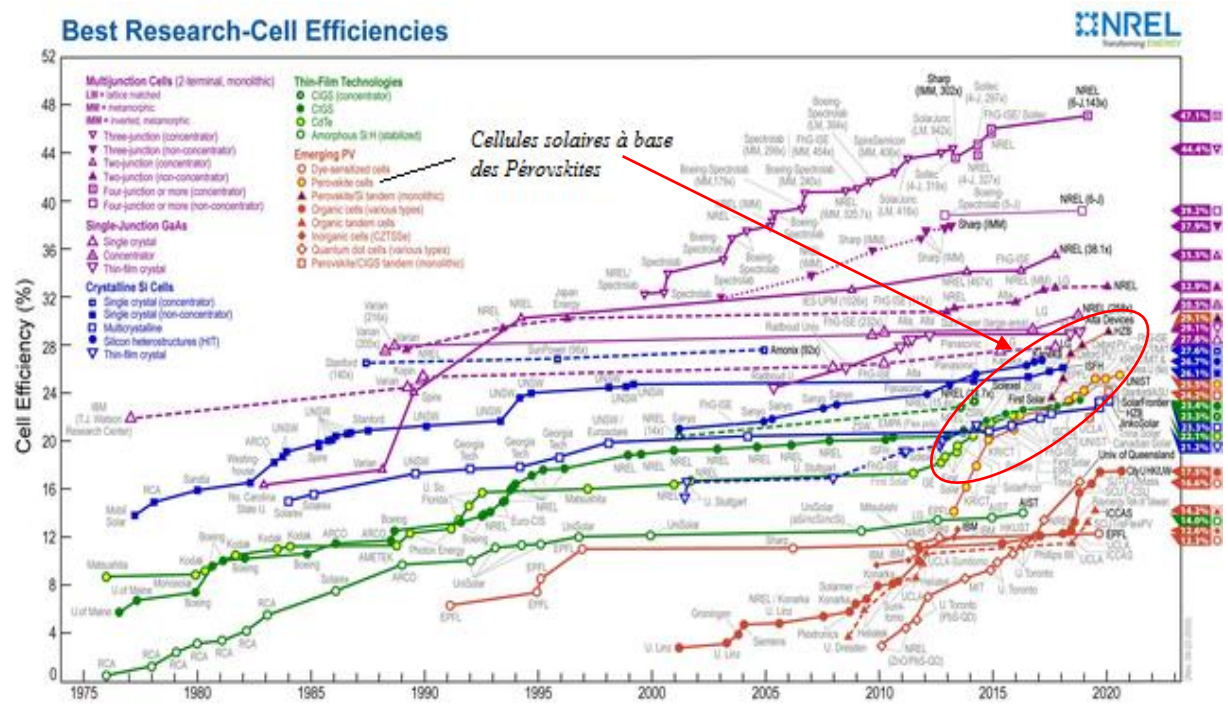
#### IV.6. Influence des phases magnétiques et structurales sur les transitions optiques :

On peut constater que la phase orthorhombique (pnma) et l'ordre FiM de ces doubles pérovskites  $(La_xBi_{1-x})_2FeCrO_6$  avec ( $x=0.25$ ) peuvent non seulement être une alternative attrayante aux autres phases/ordres magnétiques pour la réalisation de

dispositifs fonctionnant par transitions inter-sous-bandes, mais aussi un moyen efficace de calculer d'autres paramètres liés à la fonction diélectrique.

**IV.7. Applications de la couche absorbante des BFCO ((La<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>) aux cellules solaires :**

Il y a 50 ans depuis la découverte de l'effet photovoltaïque (PV) sur les matériaux ferroélectriques, les cellules solaires ferroélectriques (FESC en anglais) sont de plus en plus étudiées en raison de nombreux avantages, comme la structure simple, la fabrication facile ainsi que les matériaux abondants et chimiquement stables. Dans les cellules solaires de diode *p-n* ou Schottky, la séparation des photoporteurs chargés est fortement dépendante du champ électrique incorporé. Différent avec celui-là, la polarisation ferroélectrique (FE) joue un rôle dominant sur la séparation et le transport des charges dans FESC. Les signes du photocourant et de la phototension pourront être inversés par la commutation de la polarisation FE. Les FESC peuvent générer des tensions en circuit ouvert qui sont supérieures à leurs bandes interdites des matériaux FE (jusqu'à 30 V) et qui dépassent la limite Schottky-Queisser observée dans les cellules semiconducteurs conventionnelles.



*Figure. IV.10. Diagramme d'efficacité de conversion des CS à base de pérovskites (en orange, Source : NREL) [27].*

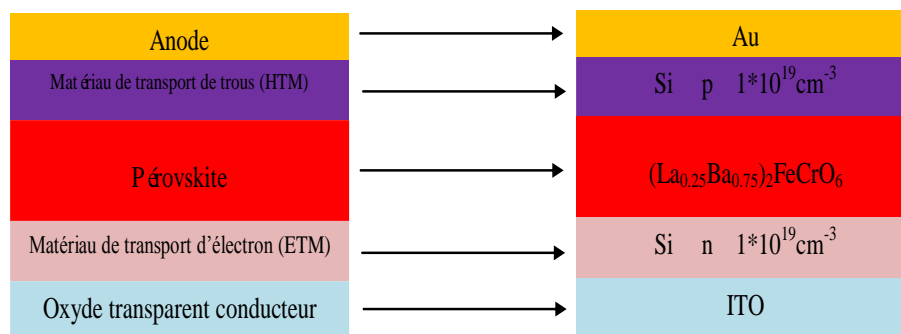
Les dispositifs photovoltaïques ferroélectriques montrent depuis longtemps un faible rendement en conversion d'énergie alors qu'il y a une nouvelle percée majeure sur l'utilisation des matériaux multiferroïques. Les multiferroïques qui combinent deux fonctionnalités ferroïques (particulièrement FE et ferromagnétique ou ferroélastique) possèdent généralement un paramètre magnétique en outre le FE et l'interaction entre les électrons qui pourra ajuster la bande interdite par l'ordre magnétique vers la plus petite valeur, comparé aux matériaux FE [37]. Parmi ces multiferroïques, les matériaux  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (BFCO) (et  $(\text{La}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{FeCrO}_6$ ) qui sont des cristaux ordonnés au site B avec la structure de double pérovskite sont plus prometteurs dans les applications des cellules solaires en raison des avantages suivants de la couche absorbante de ces pérovskites dans ces cellules :

- La fonction diélectrique  $\epsilon(x)$  de  $(\text{La}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{FeCrO}_6$  se comporte de la même manière avec un léger décalage et un seul pic vers les hautes énergies, alors que pour la transition optique unique qui existe à 0,185 eV :  $\epsilon(x)$  a un comportement tout à fait différent pour les doubles pérovskites à base de bismuth (Bi).
- Les conductivités optiques  $\sigma_1^{xx}$ ,  $\sigma_1^{zz-yy}$ , respectivement, environ  $(1.37, 1.78) \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  et  $(2.23, 2.29) \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  ont des comportements importants à basse énergie ( $\leq 0,4 \text{ eV}$ ). À partir de 7 eV, il y a plusieurs pics dont le premier est commun, et décroît avec l'augmentation de l'énergie qui pourrait être due à la différence entre les rayons des cations.
- Les couches absorbantes optiques  $(\text{La}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{FeCrO}_6$  montrent des comportements totalement différents comme les pics les plus importants au-delà de 13,7 eV et les gammes d'énergie régulièrement décalées.
- L'étude basée sur la structure électronique et la stabilité magnétique de  $(\text{La}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{FeCrO}_6$  suggère que le La induit dans  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  est un outil puissant pour concevoir  $E_g$  qui devrait avoir un impact sur les propriétés optiques de cet alliage. Les ions  $\text{La}^{3+}$  préfèrent les sites d'oxygène (O) contrastant aux grands sites O décentrés et anisotropes habituels pour les ions  $\text{Bi}^{3+}$  qui s'explique par le mécanisme de la paire unique.  $(\text{La}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{FeCrO}_6$  possédant un optimum  $E_g \sim 1,52 \text{ eV}$ , un moment magnétique de  $4 \mu\text{B}$  et une moyenne de  $\alpha \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  près du gap optique  $E_g$  peut être un candidat possible pour le domaine de photoferroïques.

## IV.8. Simulation d'une cellule solaire en pérovskite BFCO:

### IV.8.1. Structure proposée de la cellule solaire en pérovskite BFCO:

La figure IV.11 montre la structure proposée de la cellule solaire à base d'une couche absorbante (active) de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  sous la forme ITO/Si(n)/  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$ /Si(p)/Au. Cette structure est une couche de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  d'épaisseur 400nm déposée sur une couche de Si d'épaisseur 735 nm. Cette dernière est déposée sur une électrode d'oxyde de l'indium et d'étain (ITO) (Cathode) d'épaisseur 15 nm. Sur la couche de pérovskite, il y a une autre couche de Si de la même épaisseur sur laquelle une deuxième électrode (Anode) d'or (Au) d'épaisseur 15 nm est déposée. Les deux couches de Si sont dopées graduellement en (p) et en (n) d'une concentration de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , pour les considérer comme des couches de transport de trous (HTL) et de transport d'électrons (ETL) respectivement. La longueur de la cellule simulée est égale  $10 \mu\text{m}$ . Elle est éclairée par une source d'illumination spectrale de AM1.5G.



**Figure. IV.11.** Structure proposée de la cellule solaire en couche active de pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$ .

### IV.8.2. Structure simulée de la cellule solaire en pérovskite BFCO:

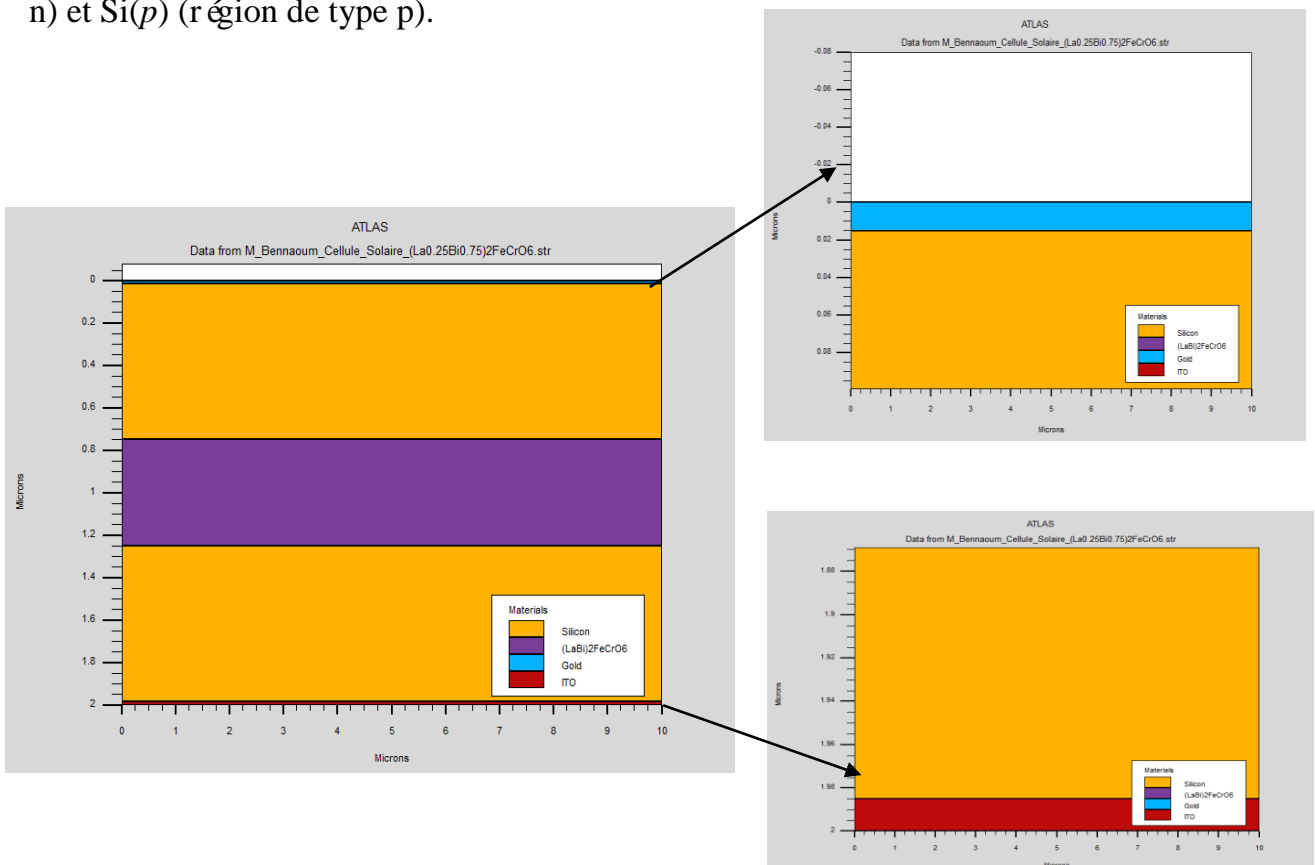
Le logiciel SILVACO est un simulateur qui permet de concevoir et prévoir les performances des dispositifs à semi-conducteur. Son entrée dans la technologie TCAD en 1989 et l'avancé du département des dispositifs physiques de l'université de Stanford, ont fait naître deux modules SILVACO :

« Athena » simulateur 2D de procédés technologiques qui permet de développer et optimiser des processus de fabrication des semi-conducteurs (les différentes étapes

effectués en Salle Blanche). Il fournit une plate-forme pour simuler l'implantation ionique, la diffusion, la gravure, le dépôt, la lithographie et l'oxydation des matériaux semi-conducteurs.

« Atlas » simulateur physique de dispositifs à semi-conducteur 2D ou 3D qui permet de simuler le comportement électrique (statique ou dynamique) des structures spécifiés des dispositifs à semi-conducteur [38].

Dans ce travail, nous avons simulé par ce logiciel une cellule solaire en pérovskite. Après la déclaration des dimensions, la concentration et le type du dopage des différentes zones de cette cellule, ainsi que les deux électrodes et les différentes propriétés des semiconducteurs utilisés dans cette structure, nous avons obtenu la structure de la simulation comme le montre la figure IV.12. Dans cette figure la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  considérée comme une couche sensible (Active) insérée à l'intérieur de la partie intrinsèque, se trouve entre  $Si(n)/TiO_2$  (région de type n) et  $Si(p)$  (région de type p).



**Figure. IV.12.** Structure simulée de la cellule solaire en Pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  par SILVACO.



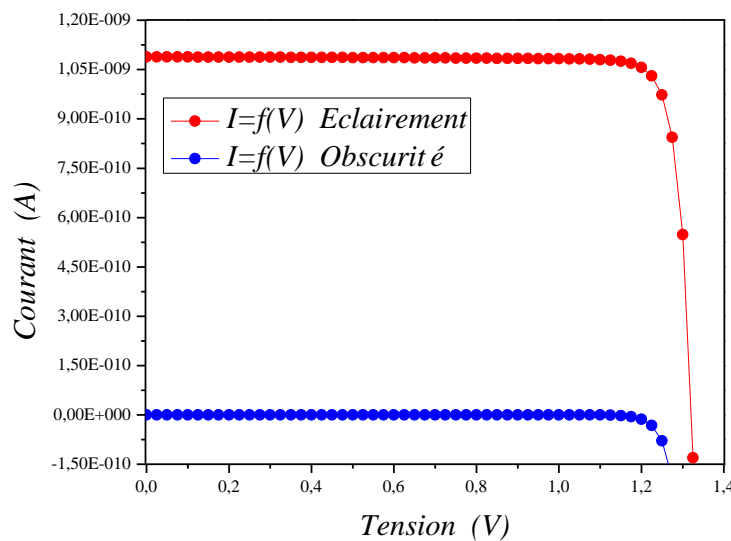
### IV.8.3. Caractéristiques de la cellule solaire en pérovskite BFCO:

En vue de définir des spectres solaires standard pour SILVACO, une illumination du soleil AM1.5 avec une densité de puissance incidente totale de  $10^2 \text{ mW/cm}^2$  appliqué lors de la simulation, où les déclarations “ *beam num=1 x.o=0.5 y.o=-2.0 AM1.5 verbose tr.matrix*” et “ *solve b1=1.0*” ont été utilisées.

Le dispositif est irradié du côté de l'ITO, où les photons fortement absorbés par la pérovskite absorbante doivent avoir une énergie ( $h\nu$ ) égale ou supérieure au gap de la couche sensible. L'énergie photonique absorbée crée des paires électron-trou, telle que les excitons doivent être séparés comme porteurs de charge. Lorsqu'une structure en cascade facilitant la séparation électrons-trous est formée, les excitons séparés dans la couche pérovskite absorbante sont injectés dans les couches Si(*n*) et Si(*p*), respectivement. De plus, l'absorption des photons (photo-génération) génère des porteurs photo-générés qui interagissent avec le réseau de la pérovskite. L'énergie en plus de celle que les excitons reçoivent des photons est libérée dans le réseau sous forme de chaleur.

#### IV.8.3.a. Caractéristiques Courant-Tension (I-V) :

Pour caractériser la cellule solaire à base de la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  en mode de polarisation directe, nous avons varié la tension d'anode  $V_{\text{Anode}}$  de 0 à 1.4V. Suite au choix des valeurs de la tension de polarisation  $V_{\text{Anode}}$ , de manière à distinguer les différentes régions de fonctionnement, la simulation a donné la caractéristique I-V, montré dans la Figure IV.13.



**Figure. IV.13.** Caractéristique I-V de la cellule solaire en Pérovskite (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>, dans les deux cas d'éclairage et d'obscurité.

La figure IV.13 montre l'évolution des caractéristiques I-V de la cellule solaire en pérovskite sous l'éclairage et l'obscurité à la température ambiante. Les résultats de simulation montrent bien que la caractéristique I-V de notre cellule solaire en pérovskite (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> est non linéaire et que les deux parties du fonctionnement de cette cellule sont distinctes comme le montre la figure IV.13. Pour une cellule solaire, la caractéristique I-V est décrite par l'équation de Shockley [39-40].

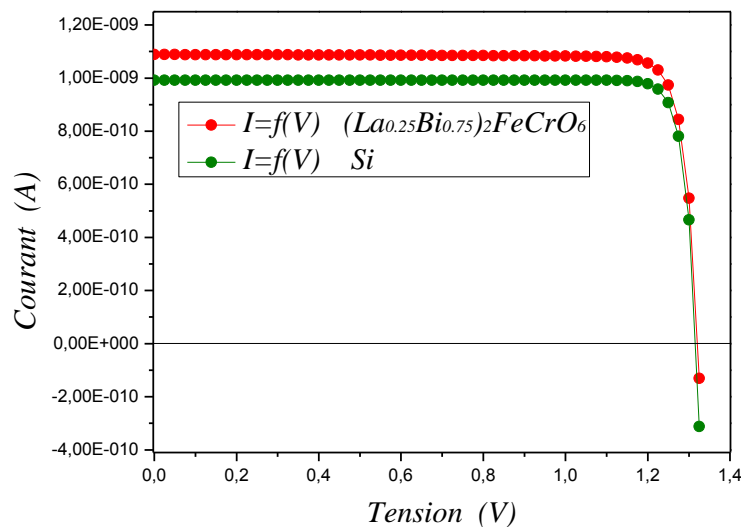
$$I = I_{ph} - I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,  $q$  est la charge d'électron,  $V$  est la tension aux bornes de la cellule,  $I_0$  est le courant de saturation de la diode, et  $I_{ph}$  est le courant photogénéré.

Dans le cas d'obscurité et quand la tension d'anode est inférieure à  $IV$  le courant de la cellule solaire est très faible et il est indépendant de la couche absorbante comme le montre la figure IV.13. L'absence de flux de photon incident sur la cellule conduit à un manque de courant photogénéré dans ce cas  $I_{ph}=0A$ . Donc, la cellule solaire dans l'obscurité est considérée simplement comme un semi-conducteur redresseur courant, ou une diode [41-42].

Dans le cas d'éclairage, la cellule solaire à base de pérovskite absorbe la lumière du soleil. Le courant photogénéré  $I_{ph}$  (Courant de court-circuit  $I_{SC}$ ) est étroitement lié avec le flux de photon incident sur la cellule [41], ce qui augmente le photocourant généré montré en figure IV.13. Dans cette cellule, l'extraction des électrons/trous photo-générés de la couche sensible nécessite une force électrique. La différence d'énergie entre la fonction de travail de l'ITO et celle de l'Au correspond à un champ électrique incorporé. Un tel champ électrique entraîne la génération d'électron/trous photo-générés, et transportés de la pérovskite au Si(*n*) et au Si(*p*), respectivement.

La figure IV.14 illustre une comparaison en termes de caractéristiques I-V des couches absorbantes du Si et de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$ . Nous constatons clairement que les performances de la cellule solaire à base de notre pérovskite peuvent dominer celles de la cellule solaire en silicium.



**Figure. IV.14.** Caractéristique I-V des cellules en pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  comparée à celle des cellules en Si.

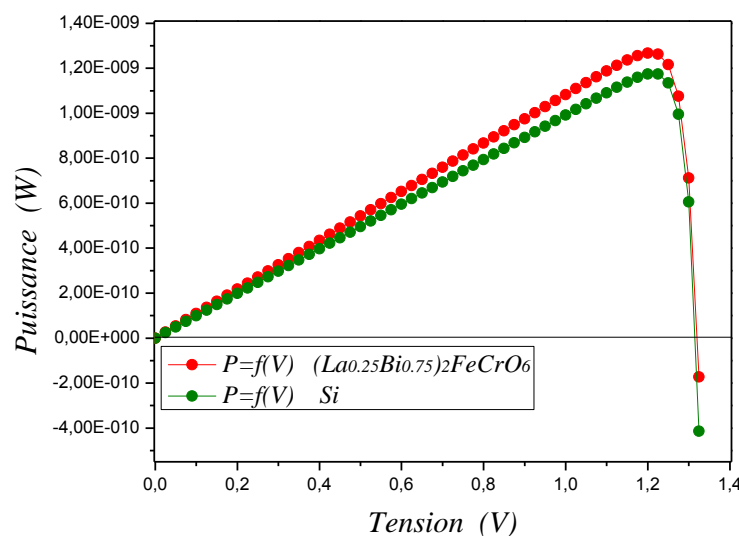
L'absorption des photons incidents par la couche sensible de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  crée plus de paires électron-trou (excitons), c'est-à-dire un courant photogénéré important par rapport au courant de la cellule solaire en Si en raison du coefficient d'absorption de notre pérovskite qui est supérieure à celui du Si. Par contre la tension  $V_{OC}$  de la cellule solaire à base de la pérovskite augmente

légèrement (reste approximativement constante) par rapport à celle de la cellule solaire en Si. Dans la cellule solaire à base de notre pérovskite, l'absorption des photons génère des porteurs photo-générés qui interagissent avec le réseau de la pérovskite. L'énergie en plus de celle que les excitons reçoivent des photons est libérée dans le réseau sous forme de chaleur importante par rapport à celle de la cellule solaire en technologie Si en raison de l'homogénéité de la structure de cette dernière. Cela indique que la chaleur a un effet indésirable sur la performance électrique de la cellule solaire.

Les caractéristiques  $I$ - $V$  de la figure IV.14 montrent que les structures des cellules solaires à base de notre pérovskite et en silicium proposées dans cette partie fonctionnent correctement selon le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques.

#### IV.8.3.b. Caractéristiques Puissance-Tension (P-V):

Différentes caractéristiques  $I$ - $V$  de la figure IV.14 sont exploitées pour trouver les caractéristiques  $P$ - $V$  présentées dans la figure IV.15. Cette figure montre l'évolution de la puissance en fonction de la tension d'anode  $V_{Anode}$  des cellules solaires à base de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  et en Si.



**Figure. IV.15.** Caractéristique  $P$ - $V$  des cellules en pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  comparée à celle des cellules en Si.

Les caractéristiques  $P$ - $V$  des cellules solaires à base de la pérovskite et en Si montrent que la puissance est directement proportionnelle en fonction de la tension  $V$ , jusqu'à une valeur maximale  $V_{max}$  correspondante à  $P_{max}$ , valeur maximale de la puissance qui commence à diminuer considérablement. Ces caractéristiques montrent clairement que la cellule solaire à base de notre pérovskite est caractérisée par une puissance maximale  $P_{max}$  supérieure à celle de la cellule solaire en technologie Si.

#### IV.8.4. Paramètres électriques de la cellule solaire en pérovskite BFCO:

En plus les caractéristiques statiques  $I$ - $V$  et  $P$ - $V$  de la cellule solaire, il y a plusieurs paramètres importants pouvant déterminer le comportement électrique de la cellule et qui sont déduits à partir de ces caractéristiques. Parmi eux, le facteur de forme  $FF$  qui détermine l'idéalité de la cellule solaire, donné par  $FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}V_{oc}}$ . Le tableau 1 illustre les différents paramètres des cellules solaires à base de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  et en Si.

<i>Cellules</i>	<i>Paramètres</i>	$I_{ph}$ ( $10^{-9}$ A)	$V_{oc}$ (V)	$I_{max}$ ( $10^{-10}$ A)	$V_{max}$ (V)	$P_{max}$ ( $10^{-9}$ W)	$FF$ (%)
Au/Si(p)/LaBiFCO/Si(n)/ITO		1.09	1.3125	9.73	1.25	1.22	85.28
Au/ Si(p)/Si/Si(n)/ITO		0.992	1.3100	9.58	1.225	1.17	90

**Tableau IV.3.** Paramètres électriques des cellules solaires en Pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  et en Si.

La cellule solaire à base de la pérovskite considérée dans cette partie possède un facteur  $FF$  de l'ordre de 85%, comparé à celui du Si estimé de 90% comme montre le tableau IV.3. Cela montre que la cellule solaire en Si est plus idéale par rapport à la cellule solaire à base de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  en raison des défauts structuraux entre les différentes régions de cette cellule.

Les différents caractéristiques et paramètres électriques simulés dans ce travail montrent que la cellule solaire à base de la pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  est caractérisée par haute performance électrique par rapport à celle de la cellule solaire en technologie de Si. Cela confirme que cette pérovskite  $(La_{0.25}Bi_{0.75})_2FeCrO_6$  pourrait être considérée comme un bon candidat prometteur pour les cellules solaires.

**Conclusion :**

Pour récapituler, nous avons étudié la structure électronique et la stabilité magnétique de BFCO (avec une substitution partielle de Bi par La). La substitution de Bi jusqu'à 25%, dans la phase *pnma* et l'ordre FiM. Nos résultats GGA + U suggèrent que la substitution de La est un outil puissant pour l'ingénierie (accordage) du gap, ce qui a donc un impact majeur sur les propriétés optiques. La tendance de  $\text{La}^{3+}$  à préférer les environnements d'oxygène (contrastant avec ces grands environnements décentrés et anisotropes habituels pour  $\text{Bi}^{3+}$ ) est expliquée en termes de mécanisme de paire unique. LBFCO est un semiconducteur qui possède un gap optimal de 1,52 eV en spin-down, et un moment magnétique  $4\mu\text{B}$ . Ceci fait de lui un candidat possible pour les applications photovoltaïques de ces FE, bien qu'il reste à vérifier si les déformations de sa structure sont si importantes pour générer un couplage fort de super-échange avec les plus proches voisins dans LBFCO contenant des ions 3d.

En se basant sur nos résultats de simulation, on peut dire que les cellules solaires à base de pérovskites de dimensions optimisées peuvent être des candidats prometteurs pour les cellules de pointe à haute performance. Les résultats préliminaires présentés dans cette étude représentent une nouvelle étape vers la réalisation pratique de cellules solaires à base d'une couche active de la pérovskite BFCO de dimensions adéquate avec des performances dépassant la limite de la cellule solaire en technologie Si.

**Références**

- [1] Butler K. T., Frost J. M. & Walsh A. 2015 “Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited” *Energy Environmental Science* **8** (3) 838-848.
- [2] Hu Z. et al. 2009 “Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories” *Nature Materials* **8** 62-67.
- [3] Garcia V. & Bibes M. 2012 “Inside story of ferroelectric memories” *Nature* **483** 279-280.
- [4] Fan Zhen, Sun Kuan & Wang John 2015 “Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites” *Journal of Materials Chemistry A* **3** 18809-18828.
- [5] Seshadri R. & Hill N. A. 2001 “Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO<sub>3</sub>” *Chemical Materials* **13** (9) 2892-2899.
- [6] Alexe M. & Hesse D. 2011 “Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite” *Nature Communications* **2** 256.
- [7] Gonzalez-Vazquez O. E. et al. 2012 “First-principles investigation of the structural phases and enhanced response properties of the BiFeO<sub>3</sub>-LaFeO<sub>3</sub> multiferroic solid solution” *Physical Review B* **85** 064119.
- [8] Zaleskii A. V. et al. 2003 “Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> system studied using <sup>57</sup>Fe NMR” *Physics of the Solid State* **45** 141-145.
- [9]. Menouer Bennaoum, Hamza Abid, Boualam Merabet, Abdelkadar Lakhel and Dibya Prakash Rai cc’ Light absorption optimizing in (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> active layers: GGA + U study” *Indian Journal of Physics* **93**(15). 2019.
- [10] Vijayanandhini K. et al. 2009 “ Zero magnetization in a disordered (La(1-x/2)Bi(x/2))(Fe(0.5)Cr(0.5))O(3) uncompensated weak ferromagnet” *Journal of Physics, Condensed Matter* **21** (48) 486002.
- [11] P. Baettig, C. Ederer, and N. A. Spaldin "First principles study of the multiferroics BiFeO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>, and BiCrO<sub>3</sub>: Structure, polarization and magnetic ordering temperature" *Physical Review B covering condensed matter and materials physics* Volume 72, Issue 21 (2005) 214105.
- [12] Shockley W. & Queisser H. J. 1961 “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells” *Journal of Applied Physics* **32** 510.

- [13] Bennett J. W., Grinberg I. & Rappe A. M. 2008 “New Highly Polar Semiconductor Ferroelectrics through  $d^8$  Cation-O Vacancy Substitution into  $\text{PbTiO}_3$ : A Theoretical Study” *Journal of the American Chemical Society* **130** (51) 17409-17412.
- [14] Nechache R. et al. 2015 “Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells” *Nature Photonics* **9** 61–67.
- [15] Wang H., Gou G. Y. & Li J. 2016 “Ruddlesden–Popper perovskite sulfides  $A_3B_2S_7$ : A new family of ferroelectric photovoltaic materials for the visible spectrum” *Nano Energy* **22** 507-503.
- [16] Khare A. et al. 2013 “Controlling magnetism of multiferroic  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{FeCrO}_6$  thin films by epitaxial and crystallographic orientation strain” *Applied Physics Letters* **102** 192911.
- [17] Vijayanandhini K. et al. 2009 “Spin glass to cluster glass transition in geometrically frustrated  $\text{CaBaFe}_{4-x}\text{Li}_x\text{O}_7$  ferrimagnets” *Physical Review B* **79** 224407.
- [18] Slavney A. H. et al. 2016 “A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications” *Journal of the American Chemical Society* **138** (7) 2138-2141.
- [19] Suchomel M. R. et al. 2007 “High pressure bulk synthesis and characterization of the predicted multiferroic  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})\text{O}_3$ ” *Applied Physics Letters* **90** 112909.
- [20] Berger R. F. & Neaton J. B. 2012 “Computational design of low-band-gap double perovskites” *Physical Review B* **86** 165211.
- [21] Gonzales Garcia F., Riccardi C. S. & Simoes A. Z. 2010 “Lanthanum doped  $\text{BiFeO}_3$  powders: Syntheses and characterization” *Journal of Alloys and Compounds* **501** (1) 25-29.
- [22] Cheng Z. X. et al. 2008 “Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite” *Journal of Applied Physics* **103** 07E507.
- [23] B. Merabet et al. “Optimal Bandgap of Double Perovskite La-Substituted  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  for Solar Cells: an ab initio GGA+ $U$  Study”, CHIN. PHYS. LETT. Vol. 34, No. 1 (2017) 016101.
- [24] Ueda K., Tabata H. & Kawai T. 1998 “Ferromagnetism in  $\text{LaFeO}_3$ - $\text{LaCrO}_3$  superlattices” *Science* **280** (5366) 1064-1066.
- [25] Miura K. & Terakura K. 2001 “Electronic and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ : Superexchange interaction for a  $d^5$ - $d^3$  system” *Physical Review B* **63** 104402.



- [26] Baettig P., Ederer C. & Spaldin N. A. 2005 “First principles study of the multiferroics  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ , and  $\text{BiCrO}_3$ : Structure, polarization, and magnetic ordering temperature” *Physical Review B* **72** 214105.
- [27] Nechache R. et al. 2009 “Epitaxial thin films of the multiferroic double perovskite  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  grown on (100)-oriented  $\text{SrTiO}_3$  substrates: Growth, characterization, and optimization” *Journal of Applied Physics* **105** 061621.
- [28] Kanamori J. 1959 “Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals” *Journal of Physics and Chemistry Solids* **10** (2-3) 87-98.
- [29] Selbach S. M., Einarsrud M. A. & Grande T. 2009 “On the Thermodynamic Stability of  $\text{BiFeO}_3$ ” *Chemistry of Materials* **21** (1) 169-173.
- [20] Scott J. F. 2007 “Applications of Modern Ferroelectrics” *Science* **315** (5814) 954-959.
- [31] Nakamura T, Petzow & Gauckler L. J. 1979 “Stability of the perovskite phase  $\text{LaBO}_3$  (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results” *Materials Research Bulletin* **14** (5) 649-659.
- [32] Goodenough J. B. 1998 “Jahn–Teller Phenomena in Solids” *Annual Review in Material Science* **28** 1-27.
- [33] Catalan G. & Scott J. F. 2009 “Physics and Applications of Bismuth Ferrite” *Advanced Materials* **21** (24) 2463-2485.
- [34] Sjostedt E., Nordstrom L. & Singh D. J. 2000 “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method” *Solid State Communications* **114** (15) 15-20.
- [35] Fisher D. et al. 2001 “ Interband and intraband (Drude) contributions to femtosecond laser absorption in aluminum” *Physical Review E* **65** 016409.
- [36] Batke E., Heitmann D. & Tu C. W. 1986 “Plasmon and magnetoplasmon excitation in two-dimensional electron space-charge layers on GaAs” *Physical Review B* **34** 6951.
- [37] Wei Huang 2018 “Transparent Conducting Oxides and Multiferroic Perovskites for Solar Energy Conversion Applications” Thèse de Doctorat, Université du Québec.
- [38]. Tom Markvart et Luis Castaner, 2005 "SOLAR CELLS Material, Manufacture and Opération," First Edition.

[39]. Silvaco International, 2004 "ATLAS User's Manual, Device Simulation Software".

[40]. Klaus Jäger, Olindo Isabella, Arno H.M. Smets, René A.C.M.M. van Swaaij and Miro Zeman, 2014 "Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems," Copyright Delft University of Technology, page 408.

[41]. Mourad Hebali, Mohammed Barka, Abdelkader Baghdad Bey, Miloud Abboun Abid, Mohammed Benzohra, Djilali Chalabi and Abdelkader Saïlane, 2018 "Impact of Silicon Thickness on Electrical Performance of Solar Cell in Submicron Technology" ICTACT Journal on Microelectronics, Volume 3, Issue 4, 2018, pp. 665-668.

[42]. Mourad Hebali, Menaouer Bennaoum, Hocine Abdelhak Azzeddine, Benaoumeur Ibari, Mohammed Benzohra and Djilali Chalabi, 2020 "Characteristics and Electrical Parameters of Silicon Nanowires (SiNWs) Solar Nanocells" Journal Nano- and Electronic Physics, Volume 12, Issue 6, 06033(4pp).

[43]. Svetlana Pelemiš and Igor Hut, 2013 "Nanotechnology materials for solar energy conversion," Contemporary Materials (Renewable Energy Sources), IV-2, pp.145-151.

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale :

Cette thèse a permis d'une part, de prédire des matériaux candidats à la famille des pérovskites utilisés dans la technologie de pointe particulièrement en optoélectronique et photovoltaïque. Dans un premier lieu, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques pour rendre compte de l'importance de la structure cristalline dans la manifestation des phénomènes qui caractérisent les pérovskites, candidats au photovoltaïque et alternatives à d'autres technologies.

Les paramètres de réseau d'équilibre sont bien décrits par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA), en introduisant ensuite le potentiel de Hubbard  $U$ . Les valeurs obtenues des paramètres de réseau d'équilibres sont trouvées en bon accord avec celles calculées par l'expérience et par d'autres techniques théoriques. En suite, pour rendre compte de l'ordre magnétique dans notre système, nous avons calculé les différentes propriétés électroniques suivantes:

- ✓ Structures de bande, en suivant avec attention le phénomène d'inversement des bandes de type  $s$  et celles de type  $p$ , qui caractérise les pérovskites.
- ✓ Les densités d'état partielles et totales pour connaître la contribution de chaque élément de nos composés.
- ✓ Les densités de charge des différents composés pour visualiser la nature chimique des liaisons qui relient les atomes constituants chaque système. Ainsi que la densité de spin dans le cas de l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  en phases ferrimagnétique et ferromagnétique, respectivement, pour montrer l'origine du moment magnétique du spin.

Le choix de l'approximation est très important pour une bonne description de la structure de bande de notre composé. Les calculs montrent la fiabilité de la fonctionnelle de Beck-Johnson modifiée (mBJ) qui a prouvé une performance en matière d'exactitude des résultats d'une manière qualitative et quantitative. Puisque notre système contient des éléments lourds, il est primordial de mettre en jeu le couplage spin-orbite en effectuant un calcul relativiste, puisqu'il s'est avéré que ce couplage est l'élément déclenchant l'inversement des bandes  $s$ - $p$ .

Nous avons étudié le dopage de l'atome des terres rares (La) dans  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  qui a un coefficient d'absorption meilleur; en substituant un atome de Bi par un atome de La pour des concentrations différentes afin de former cet alliage.

Le calcul de la densité d'état (totale et partielle) et la densité de spin de l'alliage  $(\text{La}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeCrO}_6$  pour une concentration de 25% nous a renseigné sur l'occupation de la bande de valence et de conduction par les différents orbitales qui constituent les éléments de l'alliage. Il révèle que l'origine du moment magnétique total est les atomes de fer (Fe) et chrome (Cr) avec une contribution négligeable des autres atomes (La, Bi et O).

Le calcul de la structure de bande nous a révélé que seulement une concentration de 12.5% du Bismuth (Bi) dopé dans l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  suffit pour que l'inversement des bandes *s-p* se produit et par conséquent l'ordre topologique des bandes devient non-trivial.

La nature chimique des liaisons de l'alliage  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  a été également calculée dans ce travail. Elle renseigne sur la nature covalente des liaisons chimiques qui relie les différents atomes de cette pérovskite (La, Bi, Cr, O, et Fe).

D'autre part, nous avons implémenté la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  dans une structure de la cellule solaire proposée selon les architectures (la position de la couche absorbante et les dimensions) des cellules solaires trouvées dans la littérature, comme une couche absorbante (Active) en utilisant un logiciel de simulation le SILVACO-Atlas. Cette étude a montrée que cette cellule solaire fonctionne bien lorsque nous ajoutons la pérovskite  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  avec le silicium. Par rapport à la cellule en technologie de silicium simulée, la cellule à base de pérovskite révèle des bonnes performances surtout en termes de courant photogénéré et de puissance maximale. A partir des résultats obtenus par la simulation, on s'attend à une nette amélioration des performances de cette cellule notamment son rendement.

Les résultats présentés dans cette thèse permettent d'étudier le comportement électrique des cellules solaire en silicium et à base d'une couche de pérovskite BFCO

sans réalisation pratique, ainsi qu'ils sont considérés comme une étape préliminaire vers la réalisation expérimentale de ces cellules solaires.

Les résultats préliminaires présentés dans cette étude représentent une nouvelle étape vers la réalisation pratique de cellules solaires à base d'une couche active de la pérovskite BFCO de dimensions adéquate avec des performances dépassant la limite de la cellule solaire en technologie Si.

Nous envisageons comme perspective, d'étudier profondément d'autres dispositifs optoélectroniques (Nano cellule solaire, Phototransistor, LED, Laser. etc) en différentes technologies de pérovskites (simple et double) en utilisant des logiciels de simulation du point de vue technologique et physique, d'optimiser les différentes technologies de semiconducteurs 'L'augmentation de pourcentage de La, l'utilisation d'autres semiconducteurs à la place de Si tel que GaAs, InGaN ''et le dopage ''La variation de la concentration''.

Espérons à travers ce modeste travail, avoir contribué a la compréhension de cette nouvelle fonctionnalité pour des applications prometteuses.

# **La publication**

---



# Light absorption optimizing in $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$ active layers: GGA + U study

M Bennaoum<sup>1,2</sup>, H Abid<sup>1</sup>, B Merabet<sup>2\*</sup>, A Lakhal<sup>2</sup> and D P Rai<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de matériaux appliqués (AML), Université Djillali Liabès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>2</sup>Faculty of Sciences and Technology, Mustapha Stambouli University, 29000 Mascara, Algeria

<sup>3</sup>Department of Physics, Pachhunga University College, Aizawl 796001, India

Received: 30 January 2018 / Accepted: 11 June 2018

**Abstract:** An ab initio generalized gradient approximation study, plus Hubbard ( $U = 4.1$  eV) correlation, of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FeCrO}_6$  alloy, in the *pnma* structure/ferrimagnetic order of transition rare earth *d*-La electrons, shows an optimum optical absorption of about  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  near an ideal bandgap around 1.52 eV, with local magnetic moments of  $(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$  found to be  $(-2.56, 4.14) \mu\text{B}$ , making it a promising candidate for photovoltaics and *photoferroics*. Tuned-gap  $\text{La-Bi}_2\text{FeCrO}_6$  active layer should own enhanced light absorption and carrier mobility, could be suitable light absorbers, and should be an efficient alternative to many absorbers like wide-bandgap chalcopyrite for solar cells, failing to reach highest efficiency, or even compete with their metal-organic halide perovskite counterparts.

**Keywords:** MBJ-GGA +  $U$ ;  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ; Oxide perovskites; Solar cells absorbers; Photoferroics

**PACS Nos.:** 31.15.A-; 31.15.V-; 32.90.+a; 72.40.+w; 73.50.Pz; 75.85.+t

## 1. Introduction

The approach of ferroelectric (FE) materials attracting recently much attention has been involved to overcome limits of doping and lattice mismatch issues in solar cell (SC) structures [1]. FEs display spontaneous polarization, built-in depolarization field to separate photoexcited electron-hole pairs besides being traditional semiconductor-photovoltaic (PV) devices [2, 3]. Combining light absorption, semiconductivity, and ferroelectricity in materials can give rise to novel photoferroic (PF) effects that have emerged in the past decade as a resurgent field for energy generation [4, 5]. Hence, PFs could host the PV effect and hence deal with PV applications, aside from using them in memory storage media [6, 7], field-effect transistors, random-access memories [8, 9], and in sensors and actuators [4, 5]. However, output photovoltages in FE heterojunctions are limited by the large bandgap energy ( $E_g$ ) above 3.3 eV, much beyond the ideal value of  $\sim 1.34$  eV of light absorbers [10], which is a critical shortcoming that have

hampered FE oxide perovskites (OPs) and limited their optical absorption ( $\alpha$ ) for PV applications. In terms of power conversion efficiency (PCE), poor light absorption and weak bulk conductivity negatively affect the PV performance limit OP absorbers for PFs, though PCEs that OPs own are potentially beyond the Shockley-Queisser limit [11]. Aiming to absorb more visible light via lowering  $E_g$  of OPs (of  $\text{ABO}_3$  as chemical formula, where A, B denote cations), researchers have explored cation B-doping [12, 13] that modifies B-O bonding, to tune  $E_g$  in the range 1.4–2.7 eV by tailoring Fe/Cr cationic ordering and domain size [14]. However, B-doping in OPs like bismuth (Bi) substitution, that reduces  $E_g$ , also produces structural disorder and non-stoichiometric defects into such systems and lowers carrier mobility, which weakens their transport properties and leads to low output photocurrent densities and PCEs [15]. For example,  $E_g$  of  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (BFCO) double perovskites (DPs), in which coexist ferroelectricity and ferromagnetism, could be engineered and PCE is  $\sim 8.1\%$  [14, 16]. In Bi-based OPs (where  $\text{Bi}^{3+}$  occupy A sites) stereochemically active  $6s^2$  lone pair induces in magnetic oxides symmetries that lower structural distortions and also leads to ferroelectricity [17]. As a result, the

\*Corresponding author, E-mail: boualem19985@yahoo.fr



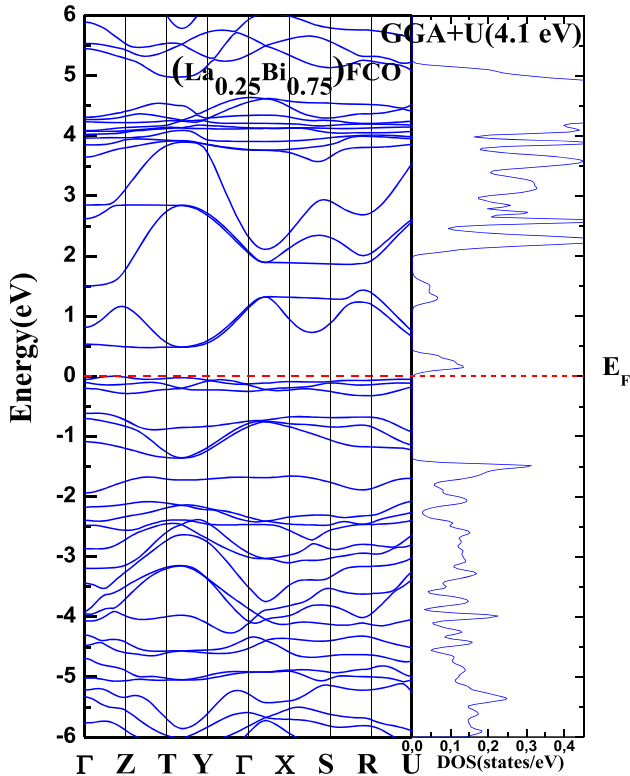
non-centrosymmetric structure of Bi-multiferroics exhibits strong inversion symmetry (promising for PVs) via spontaneous electric polarization, which promotes the required separation of photoexcited carriers and permits photovoltages that can exceed  $E_g$  of Bi-based OPs [18]. The large dielectric constants ( $\epsilon$ ) and polarization magnitudes that OPs own are also innate advantages to separate photoexcited charge carriers [10]. Multiferroic OPs have attracted both experimental and theoretical interests due to possible tuning of their magnetism, by placing them in contact with other transition-metal oxides [19]. Although Bi-based DPs possess desirable electronic and optical properties as excellent absorbers and Pb-free alternative to the organic–inorganic perovskites [20], a little bit of interest is due to their optoelectronic properties. On another hand, though Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorbers are often used for SCs, La-doped BFCO (LBFCOs) has emerged as a promising solution interesting candidates for optoelectronic devices, due to the possibility of tuning their optical and electrical properties by controlling size and material composition [21–23]. Hence, developing systematic design principles to accelerate novel materials discovery with lower cost and higher efficiency may satisfy the need for wide-range PV applications. To enhance the dielectric response in Bi-based multiferroics, rare earth elements (like La) could be substituted for Bi [24], since the spin cycloid that characterizes bulk Bi-based materials disappears upon La doping [25]. Since photovoltages achieved from simple SC devices were mainly limited by  $E_g$  of light absorbers, we aim here to focus on optimizing  $\alpha$  via tuning  $E_g$  of (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FCO DPs, trying to reach a compromise between these two phenomena. Via susceptibility versus temperature measurement on orthorhombic LBFCO-DPs, Vijayanandhini et al. [26, 27] reported a ferrimagnetic (FiM) or weak ferromagnetic order. Khare et al. [16] mentioned that magnetic properties of LBFCO-DPs are influenced by crystallographic orientations which induce strain effects, the films exhibit huge coherent compressive strains for inducing substantial magnetic moment, and the strain engineering in OPs may also be used to tune  $E_g$  [16] and enhance PCE of BLFCOs via controlling cation ratios and distribution in such materials. Motivated by the successful synthesizing of Bi-based DPs [28] where tuning  $E_g$  could optimize  $\alpha$  of LBFCOs, we have performed here a fruitful first-principles study of the optical properties of (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FCO. The structure of this paper is as follows: After presenting the calculation method in Sect. 2, we provide results and discussion in Sect. 3 and then conclude in the last Sect. 4.

## 2. Methodology

Density functional theory (DFT) calculations within the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [29] are performed using the lattice parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , respectively, of 5.5393 Å, 7.8171 Å, and 5.5246 Å [26, 27]. Since tuning  $E_g$  is crucial for optimizing  $\alpha$  of (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FCO absorbers, thus decisive for their performances when applied for SCs [14], we aim focusing here on optical properties of (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> in the pnma (62#) structure/FiM phase, and La-substituting effects on PCE. To reveal the La-doping effect on the interesting optoelectronic properties of LBFCOs absorbers, we consider in our DFT calculations the strong local correlations via choosing the Hubbard parameter  $U \sim 4.1$  eV [30]. Band structure calculations for bulk crystalline (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FCO are carried out within Wien2k code implementing the FP-LAPW [31–33] method and GGA-PBE approximation. Full relativistic effects are calculated with Dirac equations for core states, and the scalar relativistic approximation is used for the other states [34]. Here, the spin–orbit coupling was ignored since it has a slight effect, and the onsite Coulomb interaction included in the GGA +  $U$  approach [35, 36] and localized on Fe/Cr- $3d$  electrons [37] as an exchange and correlation potential, is to treat such electrons. To simplify a common  $U$  was used for Fe and Cr sites in (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FCO [38]. Our calculations are performed using a highly accurate full-potential projector augmented wave method [39], whose potentials are used to describe the electron–ion interaction with 15, 14, 12, 6 valence electrons, respectively for Bi( $5d^{10}6s^26p^3$ ), Fe( $3p^63d^64s^2$ ), Cr( $3p^63d^54s^1$ ), and O( $2s^2p^4$ ), representing the ionic cores. In the  $7 \times 11 \times 7$  Monkhorst–Pack  $k$  point mesh centered at high symmetry point  $\Gamma$  [40], Brillouin zone integrations are performed with the tetrahedron method inside that zone [41]. A pnma structure in the FiM phase [26, 27], with Fe spin orienting up and Cr spin-down, has been adopted in the primitive unit cell. The chosen Muffin tin (MT) radii of La/Bi, Fe, Cr, and O are 2.6, 1.95, 2.0, and 1.6 Bohr, respectively. The  $R_{MT} \times k_{MAX}$  parameter and separation energy between the valence and core states are respectively set to 7 and  $-7$  Ry. To overcome the underestimation on  $E_g$  from the common GGA approximation, we have used the newly suggested and most reliable technique so-called modified Becke–Johnson (mBJ) potential approximation [42, 43], to confirm that a closest  $E_g$  is affected to the ordered (La<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>FCO, and conclude that La-doping in BFCO could strongly engineer band structures and impact optical properties.

### 3. Results and discussion

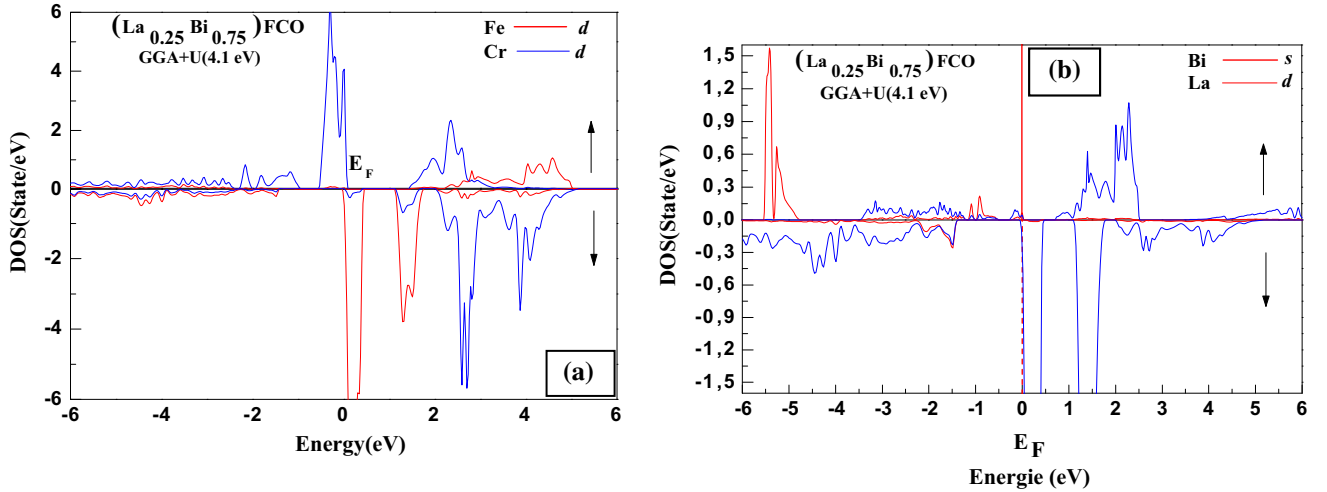
As well known, the ordered FiM artificial  $\text{LaFeO}_3/\text{LaCrO}_3$  superlattices were synthesized by Ueda et al. [44, 45]. This had motivated Baettig et al. [37] to propose the BFCO analogous Bi-based compound exhibiting a FiM order [46]. In turn, this stimulated us to further improve the FM moments and significantly reduce leakage currents in bulk BFCOs, in which Bi has been substituted in highly distorted structure [47] by La. The rare earth ions  $\text{La}^{3+}$  prefer to substitute for  $\text{Bi}^{3+}$  due to the valence/ion radius similarities [25]. The reason for which we adopted such magnetic phase throughout our calculations for  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  is the FiM magnetic order of  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FCO}$  (for  $x = 0$ ) [45–47], Cr dn-spin and Fe up-spin orienting [26, 27], and the ground-state LFCO [45]. Such magnetic ordering ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) exhibits the optimum local magnetic moments of  $(4.09\text{--}2.59)\mu\text{B}$ , and  $E_g$  is about 1.52 eV. Contrary to the metallic behavior of R3 structure that BFCO exhibits [37], which is linked to the tolerance factor of Goldschmidt [48–50],  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  owns within the pnma symmetry and FiM phase a semiconducting (Sc) character with an  $E_g$  of a direct nature. To show the impact of tuning  $E_g$  on optimizing  $\alpha$ , spin-dependent band structures correlated with the total densities of states (DOS) of FiM  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  are presented in



**Fig. 1** Total DOS and electronic band structure of DP  $(\text{La}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeCrO}_6$  absorbers (25% of Ba substituted by La)

Fig. 1. For SC applications, LBFCO should exhibit excellent optoelectronic properties, so as we could predict an optimal  $E_g \sim 1.5$  eV. Like BFCO,  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  should also be an example of  $d^5\text{--}d^3$  orbital combinations, such as the magnetic order in this ordered structure could be controlled by the spin states of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . Here, it is worth mentioning that the FiM-Sc phase of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  should be suitable for many applications mainly due to considering core electrons in our full-potential calculations. Substituting La at Bi sites could be related to a complicated magnetization. If we could change ion spin states, applying the GGA +  $U$  approach could be crucial for a meaningful result to be obtained. To curb the deficit designing of FEs that mainly absorb in UV region and own  $E_g \geq 3$  eV, new materials like the Bi-based OPs with lowered  $E_g$  and large polarization would be highly desirable. Exploiting the GGA +  $U$  approach, our DFT study shows that the ground-state Sc-FiM phase of  $(\text{La}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FCO}$ , with La substituted for Bi till 25%, has an optimal spin-down  $E_g \sim 1.52$  eV.

Besides being largely useful for tunable multifunctional spintronics and magnetoelectric random access memory devices, the  $(\text{La}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FCO}$  systems could also be of extreme interest for many kinds of optoelectronic devices [19]. Within the framework of linear response theory, the optical properties of such materials change/affect characteristics of light passing through them via modifying its propagation vector or intensity [51]. The real and imaginary parts of the complex response functions of the Bi-based OPs are linked to each other via the relationships of Kramers–Kronig [21, 52–54]. In experiment, convenient optical measurements involve passing monochromatic lights through thin samples and provide the transmitted intensity as a function of the wavelength, using a simple spectrophotometer [21, 53–55]. At all photon energies  $E = \hbar\omega$  ( $\omega$  the frequency) imaginary parts  $\varepsilon_2(\omega)$  of the dielectric functions ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ) are strongly related to the joint DOS and optical matrix elements [56, 57]. Hence, we begin focusing on such dependency via plotting the spin-resolved partial DOSs. Figure 2(a, b) illustrate, respectively,  $d$  states of Fe/Cr and Bi- $s$ /La- $d$  states in the energy range  $(-6, 6)$  eV. Not shown here to simplify, we mention, respectively, high hybridization and strong interaction between Fe- $3d$ /O- $2p$  and Cr- $3d$ /Bi- $6p$  states. A formed  $E_g$  should be between the filled Cr- $3d$  and empty Fe- $3d$  bands, mainly due to crystal field splitting originating from a deformation of O octahedrons plus a spin exchange splitting of  $3d$  electrons.  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  should undergo an octahedral tilting to optimize the local environment around the La/Bi sites [58], due to crucial valence/size differences between the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  cations to control the physical properties in such DPs [59]. Such octahedral tilts should change an overlap between Fe/Cr-



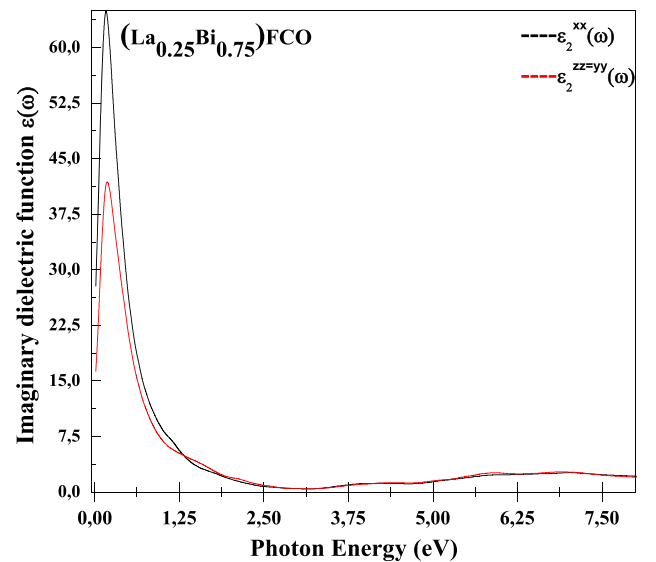
**Fig. 2** Partial spin-resolved DOS of DP  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  absorbers, calculated with GGA +  $U$  (equal to 4.1 eV). The upper part in each panel is the majority-spin DOS result, and lower the minority

$d$  and Bi- $s$ /La- $d$  states and significantly affect the OPs properties [60].  $d$  states of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  tend to split into threefold lower in energy degenerate  $3d-t_{2g}$  states and twofold degenerate  $3d-e_g$  states, lying higher in energy pointing, respectively, away from/directly toward O atoms, and causing Fe/Cr–O bonds to distort. This phenomenon, so-called Jahn–Teller distortions, impacts significantly the electronic and magnetic properties of these DPs [61].  $d$  states of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  close to Fermi level ( $E_F$ ), due small spatial narrow bands, are tending to form an overlap with O  $2p$  states. A lone-pair orbital of  $\text{Bi}^{3+}$  ( $6s^2$ ) namely  $\text{Bi}^{3+}$  outer orbital/energy level, however, has an electron configuration  $5d^{10}6s^2$  in which a lone pair exists. A stereochemical activity is responsible for a the ferroelectric distortion that still occurs on substitution of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $\text{La}^{3+}$ , more likely caused by a diminishing lone pair activity of Bi [62]. An  $E_g$  appears at  $dn$ -channel centered by  $E_F$ , above which Fe  $3d-t_{2g}$  and Cr  $3d_{eg}$  orbitals act almost alternatively: 1–1.8 eV for Fe ( $dn$ -channel) and 3–6 eV for Cr ( $up$ -channel). Moreover, Fig. 2(b) focuses on a typical polarized lone pair electron character due to La-substitution into Bi sites of  $6s^2$  electrons that strongly affect the crystal structure and magnetic order of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ . Though  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  have close ionic radii a prominent contribution is induced by the highly polarizable  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $6s^2$  lone pair due to its anisotropic local lattice distortion. In fact, as in Pb-based perovskites [12, 13], substituting Bi sites of BFCO-DP with rare earth element should reduce  $E_g$ , due to the covalent/ionic character between anion- and (Fe,Cr)-site with O, which is strongly related to the electronegativity difference.

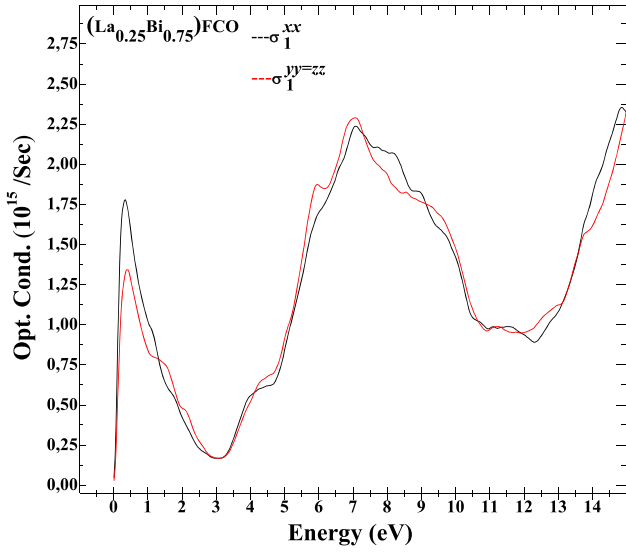
Depending on photon energies,  $\epsilon_2$  as an essential quantity indicating various interband transitions in Sc materials, from which derive  $\epsilon_1$ , is given by Fig. 3. Two contributions

one. (a) Fe  $d$  and Cr  $d$ , (b) of La  $d$  and Bi  $s$  for  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ . The Fermi level ( $E_F$ ) has been taken as the energy zero

to  $\epsilon(\omega)$ , interband and intraband transitions, exist. As *indirect* the later ones could be neglected, since they involve scattering of phonons and are expected to give a small contribution to  $\epsilon(\omega)$  [63]. Such transitions, however, primarily determine the electronic properties of Sc materials and describe the transport of carriers in real space. Meanwhile, optical properties in turn are connected with the interband transitions, so that a strict separation is impossible. Hence, optical and electronic Sc properties are intimately related and should be discussed jointly [64]. To well understand the optical transitions phenomenon in such



**Fig. 3** Imaginary part of dielectric constants  $\epsilon^{xx}$  and  $\epsilon^{zz=yy}$  (with  $\epsilon^{yy} = \epsilon^{zz}$ ) for DP  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  absorbers. From our calculations, refractive index and reflectivity on normal incidence estimated at  $E_g = 1.52$  eV are:  $n^{xx} = 1.4$ ;  $n^{zz=yy} = 1.1$ ;  $R^{xx} = 30\%$ ;  $R^{zz=yy} = 39\%$ , respectively



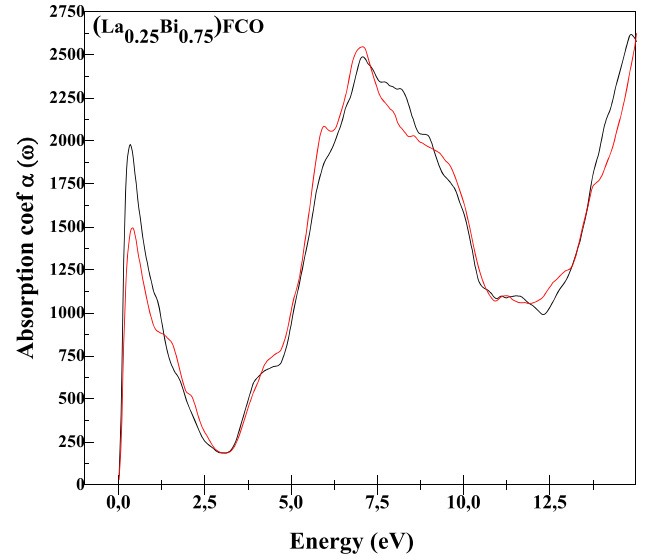
**Fig. 4** Real part of the optical conductivity  $\sigma^{xx}$  &  $\sigma^{zz-yy}$  of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  absorbers

OPs, we focus in Fig. 3 on the main peaks in  $\varepsilon_2(\omega)$  and mention refractive index values estimated at  $E_g = 1.52$  eV to be  $n^{xx} = 1.4$  and  $n^{zz-yy} = 1.1$  near the limit of the energy range exploited experimentally. The complex dielectric constant  $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  and optical conductivity (Fig. 4)  $\bar{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ . The imaginary parts are related to each other through  $\bar{\varepsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \bar{\sigma} \gg 1 \Rightarrow \sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega)$ , and  $\sigma_1$  is linked to the insulating phase of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  along  $\sigma_{xx}$  and  $\sigma_{zz-yy}$  directions. As Fig. 4 shows, several peaks in  $\sigma_1$  spectra of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$ , corresponding to the bulk plasmon excitations, appear on high energy range (beyond 7 eV) and low energy range (0.34–1.35 eV) related to the interband and intraband transitions, respectively. A single sharp peak in the low energy range exists but several small ones in the high range coexist. The main peaks positions are localized at 4.37 eV, 5.89 eV, and 7.04 eV according to  $xx$ ,  $zz$ ,  $yy$ , and correlated for these energies.

As for the absorption  $\alpha(\omega)$  related to such transitions between occupied and unoccupied states, it is caused by excitations due to the interaction of photons and electrons. However, optical  $\alpha$  is due to the interband and intraband transitions (Drude term [65]). The positions of peaks in  $\alpha$  spectrum correspond to those of  $\varepsilon_2(\omega)$ . Using both parts of  $\varepsilon$ ,  $\alpha$  (whose spectrum shown in Fig. 5) characterizing such a phenomenon is defined as the light energy absorbed in unit length per unit of incident energy [64] as follows:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[ (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega),$$

where  $c$  and  $\lambda$  are the velocity and wavelength of light in the vacuum. The light incident on  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  absorbers may cause excitation of ground-state electrons from the valence band to the conduction band or from one



**Fig. 5** Absorption coefficient  $\alpha^{xx}$  &  $\alpha^{zz-yy}$  of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  absorbers

subband to a higher subband, where energy that require photons is supplied and light should be absorbed [66]. Figure 5 shows that at 0.34 eV, 7.04 eV and 14.88 eV, the contribution of  $\alpha$  spectrum for  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  may be related to transitions between the energy levels in bands that are closer to each other, and hence, leads to the broadening of absorption spectra. Zero absorption  $\alpha^{xx}$  and  $\alpha^{zz-yy}$  are observed for photons possessing energies below  $E_g$ , while at  $\sim 1.31$  eV the first oscillations (due to the interband transitions) appear corresponding to  $(1.98, 2.55, 2.61) \times 10^3$  and  $(1.48, 1.47, 2.35) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  peaks (according to  $xx$  and  $yy-yy$ , respectively). Beyond these first peaks, other ones appear and could be due to the nature of La-induced atoms in BFCO lattice. At higher energies, absorption due to valance-to-conduction band transitions is very acute and leads to very sharp spectra. Several  $\alpha$  peaks appear beyond the above tops at low energies.

#### 4. Conclusions

In this work, we have presented an ab initio calculations using the FP-LAPW method, in the framework of DFT, to compute the dielectric function of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  and related optical parameters. The predicted OP absorbers show powerfully better performances, such as  $\sigma_1^{xx}$  and  $\sigma_1^{zz-yy}$  optical conductivities at the origin. We can say that the pnma phase and FiM order of these OPs may not only be an attractive alternative to other phases/orders for the realization of devices operating by inter-subband transitions, but also an efficient way to compute other parameters related to the dielectric function. To summarize our results show that: (1)  $\varepsilon$  of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  behaves similarly

with a slight shift and single peak toward high energies, while for the single optical transition exists at 0.185 eV:  $\varepsilon(\omega)$  has a quite different behavior for the OPs. (2) Optical conductivities  $\sigma_1^{xx}$ ,  $\sigma_1^{zz \rightarrow yy}$ , respectively, about  $(1.37, 1.78) \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  and  $(2.23, 2.29) \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  have similar behaviors in low energies ( $\leq 0.4 \text{ eV}$ ). From 7 eV there are several peaks whose the first is common, and  $\sigma$  decreasing with energy increasing could be due to the difference between radii of cations. (3) The optical absorptions of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  exhibit behaviors totally different like the strongest peaks beyond 13.7 eV and the regularly up-shifted energy ranges. (4) The electronic structure and magnetic stability based-study of  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  suggests that La-inducing in BFCO is a powerful tool to engineer  $E_g$ , which should impact the optical properties of such alloy.  $\text{La}^{3+}$  prefers O environments contrasting with large off-centering and anisotropic O environments usual for  $\text{Bi}^{3+}$ , which is explained by the *lone-pair* mechanism.  $(\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{FCO}$  owning an optimal  $E_g \sim 1.52 \text{ eV}$ , a magnetic moment of 4  $\mu\text{B}$  and an average  $\alpha \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  near  $E_g$  may be a possible candidate for photoferroics.

## References

- [1] R Eskandari, X Zhang and L M Malkinski *Appl. Phys. Lett.* **110** 121105 (2017)
- [2] Y Yuan, Z Xiao, B Yang and J Huang *J. Mater. Chem. A* **2** 6027 (2014)
- [3] Günter and J Huignard *Topics in Applied Physics* (Berlin: Springer) (1988)
- [4] K T Butler, J M Frost and A Walsh *Energy Environ. Sci.* **8** 838 (2015)
- [5] S K Wallace, K L Svane, W P Huhn, T Zhu, D B Mitzi, V Blum and A Walsh *Sustain. Energy* **1** 1339 (2017)
- [6] Z Hu, M Tian, B Nysten and A M Jonas *Nat. Mater.* **8** 62 (2009)
- [7] J F Scott *Science* **315** 954 (2007)
- [8] V Garcia and M Bibes *Nature* **483** 279 (2012)
- [9] D Lee, S M Yang, T H Kim, B C Jeon, Y S Kim and J G Yoon *Adv. Mater.* **24** 402 (2012)
- [10] Z Fan, K Sun and J Wang *J. Mater. Chem. A* **3** 18809 (2015)
- [11] W Shockley *J. Appl. Phys.* **32** 510 (1961)
- [12] J W Bennett, I Grinberg and A M Rappe *J. Am. Chem. Soc.* **130** 17409 (2008)
- [13] R F Berger and J B Neaton *Phys. Rev. B* **86** 165211(2012)
- [14] R Nechache, C Harnagea, S Li, L Cardenas, W Huang and J Chakrabarty *Nat. Photon.* **9** 61 (2014)
- [15] H Wang, G Y Gou and J Li *Nano Energy* **22** 507 (2016)
- [16] A Khare, A Singh, S S Prabhu and D S Rana *Appl. Phys. Lett.* **102** 192911 (2013)
- [17] R Seshadri and N A Hill *Chem. Mater.* **13** 2892 (2001)
- [18] M Alexe and D Hesse *Nat. Commun.* **2** 256 (2011)
- [19] T Ahmed, A Chen, D A Yarotski, S A Trugman, Q Jia and J-X Zhu *APL Mater.* **5** 035601 (2017)
- [20] H-J Feng, W Deng, K Yang, J Huang and X C Zeng *J. Phys. Chem. C* **121** 4471 (2017)
- [21] S Chen, X G Gong, A Walsh and S-H Wei *Phys. Rev. B* **79** 165211 (2009)
- [22] S Chen, X G Gong, A Walsh and S-H Wei *Appl. Phys. Lett.* **94** 041903 (2009)
- [23] S Schorr, G Wagner, M Tovar and D Sheptyakov *MRS Symp. Proc.* **Y03** 1012 (2007)
- [24] O E Gonzalez-Vazquez, J C Wojdel, O Diéguez and J Íñiguez *Phys. Rev. B* **85** 064119 (2012)
- [25] A V Zaleskii, A A Frolov, T A Khimich and A A Bush *Phys. Solid State* **45** 141 (2003)
- [26] K Vijayanandhini, Ch Simon, V Pralong, Y Bréard, V Caignaert and B Raveau *J. Phys. Condens. Matter* **21** 486002 (2009)
- [27] K Vijayanandhini, Ch Simon, V Pralong, V Caignaert and B Raveau *Phys. Rev. B* **79** 224407 (2009)
- [28] A H Slavney, T Hu, A M Lindenberg and H I Karunadasa *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2138 (2016)
- [29] J P Perdew, K Burke and M Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
- [30] E Şaşıoğlu, I Galanakis, C Friedrich and S Blügel *Phys. Rev. B* **88** 134402 (2013)
- [31] P Hohenberg and W Kohn *Phys. Rev. B* **136** 864 (1964)
- [32] W Kohn and L J Sham *Phys. Rev. A* **140** 1133 (1965)
- [33] P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka and J Luitz *Wien2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program For Calculating Crystalline Properties Vienna* (University Technology Austria) (2001)
- [34] D Singh *Plane Waves Pseudopotentials and the LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic) (1994)
- [35] A I Liechtenstein, V I Anisimov and J Zaane *Phys. Rev. B* **52** R5467 (1995)
- [36] V I Anisimov, J Zaanen and O K Andersen *Phys. Rev. B* **44** 943 (1991)
- [37] P Baettig, C Ederer and N A Spaldin *Phys. Rev. B* **72** 214105 (2005)
- [38] S L Dudarev *Phys. Rev. B* **57** 1505 (1998)
- [39] E Blochl, O Jepsen and O K Andersen *Phys. Rev. B* **49** 16223 (1994)
- [40] H J Monkhorst and J D Pack *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976)
- [41] P E Blochl *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994)
- [42] F Tran and P Blaha *Phys. Rev. Lett.* **22102** 226401 (2009)
- [43] D Koller, F Tran and P Blaha *Phys. Rev. B* **85** (15) 155109 (2012)
- [44] K Ueda, H Tabata and T Kawai *Science* **280** 1064 (1998)
- [45] K Miura and K Terakura *Phys. Rev. B* **63** 104402 (2001)
- [46] R Nechache, C Harnagea, L P Carignan, O Gautreau, L Pintilie and M P Singh *J. Appl. Phys.* **105** 061621 (2009)
- [47] M R Suchomel, C I Thomas, M Allix, M J Rosseinsky, A M Fogg and M F Thomas *Appl. Phys. Lett.* **90** 112909 (2007)
- [48] V M Goldschmidt *Naturwissenschaften* **14** 477 (1926)
- [49] S M Selbach, M A Einarsrud and Grande T *Chem. Mater.* **21** 1969 (2009)
- [50] S Ju and G Y Guo *Appl. Phys. Lett.* **92** 202504 (2008)
- [51] W C Tan, K Koughia, J Singh and S O Kasap, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications (Fundamental Optical Properties of Materials I: Book-chapter)*, J. Singh Edition (Wiley) (2006)
- [52] V Banerjee, K J Rakesh, and H K Sehgal *Phys. Rev. E* **70**, 036122 (2004)
- [53] A Walsh, S-H Wei, S Chen and X G Gong *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2009)
- [54] M A Green, K Emery, Y Hisikawa and W Warta *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **15**, 425 (2007)
- [55] S Chen, X G Gong, A Walsh and S-H Wei *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041903 (2009)
- [56] S Schorr, G Wagner, M Tovar and D Sheptyakov *MRS Symp. Proc.* **1012**, Y03 (2007)
- [57] G Rupprecht and R O Bell *Phys. Rev.* **135** A748 (1964)
- [58] P M Woodward *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **53** 32 (1997)

- [59] T Nakamura and J H J Choy *Solid State Chem.* **20** 233 (1977)
- [60] J M Rondinelli, S J May and J W Freeland *MRS Bull.* **37** 261 (2012)
- [61] J B Goodenough *Jahn–Teller Phenom. Solids Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** 27 (1998)
- [62] G Catalan and J F Scott *Adv. Mater.* **21** 2463 (2009)
- [63] C-L Hu, X Xu, C-F Sun and J-G Mao *J. Phys. Condens. Matter* **23** 395501 (2011)
- [64] E Sjostedt, L Nordstrom and D J Singh *Solid State Commun.* **114** 15 (2000)
- [65] D Fisher, M Fraenkel, Z Henis, E Moshe and S Eliezer *Phys. Rev. E* **65** 016409 (2001)
- [66] E Batke, D Heitmann and C W Tu *Phys. Rev. B* **34** 6951 (1986)