

Université de Montréal

**Applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité : matériaux
hybrides organiques-inorganiques, puits quantiques et fullerènes**

par
Jean-François Chabot

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Juin, 2005



QC

3

U54

2006

V. 001

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité : matériaux
hybrides organiques-inorganiques, puits quantiques et fullerènes**

présenté par:

Jean-François Chabot

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Laurent Lewis, président-rapporteur
Michel Côté, directeur de recherche
Sjoerd Roorda, membre du jury

Mémoire accepté le:

30/11/05

À Zakia

REMERCIEMENTS

D'abord, je voudrais remercier mon directeur de recherche, **Michel Côté**, de m'avoir donné l'opportunité de faire ma maîtrise sous sa direction dans un domaine de la physique fort enrichissant et innovateur. J'ai grandement apprécié ses judicieux conseils, ses méthodes de travail, sa grande disponibilité et sa patience pour toujours avoir pris le temps de répondre à mes questions et de m'avoir aidé dans les moments difficiles. Merci de la confiance qui m'a été accordée pour mener à bien ce mémoire.

Un merci spécial pour Zakia pour avoir donné beaucoup de son temps pour la correction de mon mémoire. Son soutien et ses encouragements m'ont été des plus précieux. Merci d'avoir été là quand j'en avais besoin.

Je voudrais également remercier tous mes collègues de travail du département de physique pour avoir fait de mon environnement de travail un endroit agréable et sérieux.

Finalement, je voudrais remercier mes parents, ma famille et mes amis pour leurs soutiens et leurs encouragements.

SOMMAIRE

Ce mémoire a pour but de présenter quelques applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous présentons d'abord le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité en présentant les théorèmes de Hohenberg et Kohn et l'approche de Kohn et Sham. Par la suite, nous présentons les éléments importants de la théorie codés dans ABINIT. Les chapitres qui suivent portent sur des applications de cette théorie à l'aide d'ABINIT. Premièrement, nous avons étudié l'influence des différentes structures volumiques et des structures en couches sur la masse effective du pérovskite CsSnI_3 . Le but de cette étude est d'être en mesure d'expliquer la mauvaise mobilité observée pour les composés hybrides organiques-inorganiques, adoptant une structure pérovskite triclinique à couches, par rapport au composé volumique, adoptant une structure pérovskite cubique. Nous avons trouvé que la masse effective était plus grande pour des structures à grandes symétries, et était plus petite pour des structures à faible nombre de couches. Deuxièmement, nous avons calculé les modes confinés LO pour le puits quantique $(\text{InAs})_n/\text{InP}$ afin de vérifier la validité de ces résultats avec le modèle standard de confinement de phonons dans les puits quantiques. La littérature donne $\delta = 1$ comme une valeur adéquate pour les puits quantiques à plusieurs couches. Nos calculs ont montré que $\delta < 1$ était approprié pour tous les modes confinés LO, et ce, pour tout nombre de couches. Finalement, nous avons calculé le potentiel du couplage électron-phonon pour différents fullerènes. La température de transition supraconductrice des fullerènes est calculée à partir du modèle du couplage électron-phonon. Il a été vérifié que la courbure des fullerènes joue un rôle sur le potentiel du couplage électron-phonon. Nous avons également calculé le potentiel du couplage électron-phonon pour les fullerènes dopés C_{24}N_4 et C_{24}B_4 . Les valeurs trouvées sont légèrement inférieures à celle du C_{28} .

Mots clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité, matériaux hybrides organiques-inorganiques, masse effective, puits quantique, phonon, fullerène, couplage électron-phonon.

ABSTRACT

This thesis has for goal to present some applications of the functional density theory. We will present the formalism of the functional density theory through Hohenberg and Kohn theorem and Kohn and Sham approach. We will follow with presenting important elements of this theory coded in the ABINIT program. The following chapters are about applications of this theory with the help of ABINIT. First of all, we studied the influence of different bulk structures and layered structures on the effective mass of perovskite CsSnI_3 . The goal of that study is to explain the bad mobility observed in organics-inorganics hybrids compounds, which adopt layered triclinic perovskite structure, compared to the bulk compound, which adopts cubic perovskite structure. We found that the effective mass is higher for structure with high symmetry, and smaller for structure with low number of layers. Secondly, we calculated confined LO modes for quantum layers $(\text{InAs})_n/\text{InP}$ to verify the validity of these results with the standard model of containment of phonons in the quantum wells. The common accepted value is $\delta = 1$ for quantum layers with few layers of this type. Our calculation has shown that $\delta < 1$ was more appropriated for all confined LO modes, and this is true for any number of layers. Finally, we calculated the electron-phonon coupling potential for some fullerenes. The superconductive temperature of transition for fullerenes is calculated using the model of electron-phonon coupling. It is known that the curved structure of fullerene influences electron-phonon coupling. We have also calculated the electron-phonon coupling potential for doped fullerenes C_{24}N_4 and C_{24}B_4 . The values found are slightly lower than the one found for the C_{28} .

Key words : **Density functional theory, organic-inorganic hybrid materials, effective mass, quantum layers, phonon, fullerene, electron-phonon coupling.**

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
SOMMAIRE	vi
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Présentation des chapitres	2
CHAPITRE 2 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)	5
2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	5
2.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	7
2.3 L'approche de Kohn-Sham	9
2.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	12
CHAPITRE 3 : LA DFT EN PRATIQUE	15
3.1 Résolution de l'équation de Kohn-Sham	15
3.2 Calcul de l'énergie totale	17
3.2.1 Ondes planes	17
3.2.2 Théorème de Bloch et bandes électroniques	19
3.2.3 Calcul de la densité	20
3.2.4 Calcul de l'énergie totale	22
3.2.5 Sommation de Ewald	23

3.2.6	Énergie de coupure	24
3.2.7	Grille de points \mathbf{k}	24
3.2.8	Pseudopotentiel	25
3.2.9	Conclusion	26
3.3	Relaxation d'une structure cristalline	27
3.3.1	Minimisation de l'énergie	27
3.4	Discussion sur les erreurs en DFT	28

CHAPITRE 4 : ÉTUDE *AB INITIO* DES MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES 29

4.1	Introduction	29
4.2	Structure pérovskite	33
4.3	Stratégie de calcul	34
4.4	Détails des calculs <i>ab initio</i>	34
4.5	Résultats et discussions	37
4.5.1	CsSnI ₃ volumique	37
4.5.2	CsSnI ₃ à couches	49
4.5.3	Matériaux hybrides	53
4.5.4	Mobilité	56
4.6	Conclusion	60

CHAPITRE 5 : ÉTUDE *AB INITIO* DES PHONONS OPTIQUES DES PUIITS QUANTIQUES SIMPLES DE INAS/INP ULTRAMINCE 62

5.1	Introduction	62
5.2	Théorie	63
5.3	Stratégie de calcul	64
5.4	Détails des calculs <i>ab initio</i>	65
5.5	Résultats	65
5.5.1	Optimisation de structures	65
5.5.2	Phonons	66
5.6	Conclusion	70

CHAPITRE 6 : INTERACTION ÉLECTRON-PHONON DANS LES FULLERÈNES	72
6.1 Introduction	72
6.2 Modèle de T_c	72
6.3 Détails des calculs <i>ab initio</i>	74
6.4 Résultats et discussions	75
6.4.1 Le C_{60}	75
6.4.2 Le C_{28}	75
6.4.3 Le $C_{24}N_4$	76
6.4.4 Le $C_{24}B_4$	77
6.4.5 Analyse des résultats	77
6.5 Conclusion	78
CONCLUSION	80
BIBLIOGRAPHIE	84

LISTE DES FIGURES

2.1	Représentation schématique du théorème de Hohenberg-Kohn	8
3.1	Diagramme auto-cohérent représentant l'équation de Kohn-Sham . . .	16
3.2	Transformation de Fourier rapide pour le calcul de la densité	21
4.1	Matériau hybride organique-inorganique $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$	30
4.2	Structure pérovskite	33
4.3	Diagramme de la stratégie adoptée	35
4.4	Paramètres de maille expérimentaux et température de transition pour les phases connues du pérovskite $CsSnI_3$	38
4.5	Énergie en fonction du volume pour les trois phases du $CsSnI_3$	40
4.6	Paramètres internes du $CsSnI_3-\beta$	41
4.7	Structure de bandes des phonons pour le pérovskite $CsSnI_3-\alpha$	45
4.8	Déplacement résultant de la fréquence négative au point M de la première zone de Brillouin du pérovskite $CsSnI_3-\alpha$	46
4.9	Représentation des trois points M non équivalents de la première zone de Brillouin du pérovskite $CsSnI_3-\alpha$	47
4.10	Structure de bandes pour le $CsSnI_3-\alpha$	48
4.11	Structures de bande pour les phases β et γ du $CsSnI_3$	49
4.12	Illustration des structures en couches	50
4.13	Structures de bande pour les structures à couches du $CsSnI_3-\alpha$	51
4.14	Structures de bande pour les structures à couches de $CsSnI_3-\beta$	52
4.15	Structures de bande pour la structure hybride sans organique Cs_2SnI_4	54
5.1	Vecteurs de déplacement du $InAs_3/InP$ pour le calcul théorique du mode LO d'ordre 1	64
5.2	Mode LO du $InAs$ contraint : paramètres expérimentaux et théoriques	67
5.3	Mode LO du $InAs_3/InP$ pour $m_P=\infty$	70
6.1	Terme exponentiel de l'équation (6.1) en fonction de λ	73

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Grilles de points k	37
4.2	Coordonnées atomiques	39
4.3	Paramètre de maille théorique	42
4.4	Paramètres de l'équation d'état de Murnaghan pour la phase α	42
4.5	Masses effectives pour les structures volumiques	49
4.6	Bandes interdites pour les structures en couches	52
4.7	Masses effectives pour les structures en couches	53
4.8	Masses effectives pour les structures hybrides	55
4.9	Symboles des structures atomiques	56
4.10	Résultats	57
4.11	Symétrie	58
5.1	Paramètres de mailles du InAs, InAs contraint et InP	66
5.2	Mode LO du InAs/InP	68
6.1	Fréquence des phonons en cm^{-1} pour le C_{60} de symétrie I_h . La colonne <i>Présent</i> correspond à nos calculs. Les deux colonnes <i>Exp</i> correspondent à des données expérimentales. Les autres colonnes correspondent aux calculs d'autres groupes de recherche.	76
6.2	Couplage électron-phonon pour le C_{60}	77
6.3	Couplage électron-phonon pour le C_{28}	77
6.4	Couplage électron-phonon pour le $C_{24}N_4$	78
6.5	Couplage électron-phonon pour le $C_{24}B_4$	78
6.6	Couplage électron-phonon total pour les états électroniques LUMO pour le C_{60} , le C_{28} , le $C_{24}N_4$ et le $C_{24}B_4$	79

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le siècle qui vient de se terminer a été riche en réalisations technologiques. Il n'y a qu'à penser à l'invention du transistor, du laser, de l'ordinateur, etc. On peut à présent se demander quelles seront les avancées futures en technologie : un monde avec des voitures utilisant une source d'énergie efficace et non polluante, des ordinateurs quantiques, etc. Une grande part de ces anciennes et futures technologies est issue du domaine de la matière condensée. En effet, c'est un domaine de recherche intensive ayant un potentiel de découverte élevé à cause de la grande diversité des nouveaux matériaux pouvant être synthétisés. D'un point de vue plus concret, les recherches d'aujourd'hui en matière condensée touchent principalement l'optique, l'électronique, les télécommunications ainsi que l'énergie non polluante. Dans le domaine de l'électronique, la synthèse de transistors plus petits, plus performants et moins coûteux est toujours un objectif à atteindre. Pour les télécommunications, on peut penser à la synthèse de fibres optiques ayant une bande passante plus large. Un dernier exemple de recherche de pointe est la conception de matériaux ayant la capacité de stocker l'hydrogène dans le but de l'utiliser comme source d'énergie dans les voitures.

D'un point de vue plus fondamental, il existe un nombre infini d'agencements d'atomes pouvant servir à construire un cristal. Le choix d'une configuration doit donc être fait judicieusement. Une fois cette étape complétée, on doit déterminer une méthode de synthèse ainsi que le coût de cette synthèse. Finalement, il faut s'assurer que les propriétés électroniques du composé répondent aux critères recherchés. Ce processus présente certainement des risques puisque rien ne garantit que le composé satisfasse à ces critères. Un échec peut donc coûter cher si l'on considère que la synthèse peut être difficile, longue et coûteuse à faire. Une solution permettant de mieux contrôler ce processus risqué sera donc désirable.

La solution se trouve en fait dans l'expérience virtuelle, c'est-à-dire dans la simulation numérique. La théorie de la matière condensée et le calcul de haute performance peuvent aider à orienter les recherches expérimentales et à mieux comprendre certains phénomènes physiques. Avec la capacité de prédire les propriétés électroniques des matériaux, les calculs peuvent déterminer si un matériau a le potentiel de répondre aux critères demandés ou non. Avec l'avènement d'ordinateurs de plus en plus puissants, de méthodes numériques de plus en plus efficaces, et avec l'aide du calcul en parallèle, l'étude des systèmes de grande taille devient maintenant possible. Le calcul numérique nous permet donc de prédire les propriétés électroniques de composés inconnus.

Une des méthodes numériques les plus utilisées de nos jours est la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (*Density Functional Theory*) [1,2]. Plusieurs codes informatiques ont été créés qui implémentent la DFT. Nous nous intéresserons au code ABINIT (www.abinit.com) [3] qui est un code source libre, issu d'un projet international. Une description de la DFT et de son implémentation dans le code Abinit sera présentée dans les deux premiers chapitres.

1.1 Présentation des chapitres

Nous allons dans un premier temps, au chapitre 2, exposer le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité énoncée par Hohenberg et Kohn (HK). En effet, nous exposerons les deux théorèmes de HK qui sont à la base de la DFT. Par la suite, l'approche de Kohn-Sham (KS) sera présentée afin de rendre la DFT applicable pour des calculs précis.

Au chapitre 3, nous décrirons comment appliquer la théorie de la DFT au calcul en matière condensée. Nous présenterons le cycle auto-cohérent et le cheminement à suivre menant au calcul de l'énergie totale. À travers ce cheminement, nous donnerons un aperçu de comment calculer la densité électronique dans l'espace réciproque. Nous verrons aussi la sommation de Ewald, l'énergie de coupure, l'échantillonnage de la grille de points \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin et l'utilisation de pseu-

dopotentiels. On terminera ce chapitre avec l'optimisation de structures cristallines. Les chapitres suivants feront l'objet d'application de la DFT sur des systèmes atomiques existants et virtuels.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude *ab initio* des matériaux hybrides organiques-inorganiques adoptant une structure pérovskite. Nous exposerons les avantages de tels matériaux vis-à-vis les semiconducteurs traditionnels et les difficultés rencontrées pour leurs mobilités. Afin de comprendre la mauvaise mobilité de ces matériaux hybrides, nous allons faire une étude *ab initio* des propriétés électroniques et structurales du pérovskite CsSnI_3 . Nous étudierons le comportement de la mobilité des porteurs en fonction de la phase du pérovskite et la dépendance du nombre de couches pour les systèmes en couches. Cela nous permettra de déterminer comment la mobilité se dégrade et pourra nous donner des indices pour la conception de futurs matériaux afin d'obtenir de meilleures mobilités.

Le chapitre 5 fera l'objet d'une étude *ab initio* des phonons optiques des puits quantiques simples de InAs/InP ultramince. Les défis expérimentaux sont de synthétiser des puits quantiques et d'être en mesure de contrôler le nombre de monocouches. L'objectif de ce chapitre est de comparer les modes confinés LO du puits quantique avec le modèle standard de confinement de phonons dans les puits quantiques en fonction du nombre de couches présent dans le puits quantique.

Le dernier chapitre sur les applications portera sur l'étude *ab initio* des fullerènes. Leur potentiel d'être supraconducteur est le centre d'intérêt. Basé sur le modèle du couplage électron-phonon afin d'estimer la température de transition supraconductrice T_c , il a été montré que le couplage électron-phonon dépendait de la courbure du fullerène. Nous présenterons les calculs sur le potentiel de couplage électron-phonon V_{ep} pour différents fullerènes, ainsi que le cas des fullerènes dopés.

Nous concluons en présentant un résumé de la théorie de la fonctionnelle de la densité et des résultats obtenus à l'aide de celle-ci. Nous pourrions ainsi voir les limites et les avantages de tels calculs sur de vrais systèmes à l'aide des calculs *ab initio* présentés dans ce mémoire.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

La DFT est une théorie qui permet le calcul de l'énergie totale, de la densité de charge et de la structure électronique de systèmes composés d'électrons et d'ions interagissant. La DFT est valide autant pour les molécules que pour les solides périodiques. Le principe fondamental de la DFT est que toute propriété de l'état fondamental d'un système d'électrons et d'ions en interaction peut être traitée en fonction d'une fonctionnelle de la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$.

Ce chapitre a pour but de réécrire l'hamiltonien général d'un solide sous la forme d'un hamiltonien de Kohn-Sham. Pour y arriver, on commence par simplifier l'hamiltonien général en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer. Cela éliminera en fait le terme d'énergie cinétique des ions. Par la suite, on présentera le formalisme de la DFT tel qu'énoncé par Hohenberg et Kohn. En effet, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une bijection entre la densité électronique et le potentiel externe du système qui dans le cas présent peut être considéré comme le potentiel généré par les ions. Par conséquent, on peut exprimer l'énergie comme une fonctionnelle de cette densité électronique. On décrira ensuite une approche pratique de la DFT introduite par Kohn et Sham. L'idée principale est de séparer les termes sans interaction des termes d'interaction dans l'énergie. Ces derniers seront rassemblés dans un seul terme, appelé terme d'échange et de corrélation. C'est le seul terme qui nécessitera l'utilisation d'approximation et deux approximations seront présentées afin de l'évaluer.

2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

D'abord, on doit décrire le système électronique d'un solide de façon exacte. Un solide est composé d'électrons et de noyaux. On devra donc tenir compte de l'énergie cinétique des électrons et des noyaux ainsi que de l'énergie d'interaction

entre chacune des particules. Dans notre analyse, on ne tiendra pas compte des spins des particules ni des potentiels extérieurs. L'équation de Schrödinger d'un tel système s'écrit comme suit :

$$H\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.1)$$

où Ψ est la fonction d'onde du système ayant comme argument la position des ions \mathbf{R}_i , de masse M_i et de charge $Z_i e$, et la position des électrons \mathbf{r}_j , de masse m et de charge e . N est le nombre d'ions et n est le nombre d'électrons dans le système. L'hamiltonien de ce système est le suivant :

$$H = \sum_I^N \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I}^{Nn} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{CGS}). \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des ions et des électrons et les trois derniers termes correspondent à l'interaction coulombienne ion-ion, ion-électron et électron-électron respectivement.

L'évaluation numérique de cet hamiltonien s'avère être très exigeante du point de vue des ressources requises et est donc réalisable seulement dans le cas de système avec un nombre très petit d'électrons et d'ions, de l'ordre de quelques dizaines au plus. Afin de pouvoir étudier des systèmes avec un plus grand nombre d'électrons et d'ions, nous devons donc trouver une façon de simplifier l'hamiltonien.

Considérons un solide à $T = 0K$. Le mouvement des ions dans un solide est représenté par des oscillations autour d'un point d'équilibre \mathbf{R}_i^0 . L'amplitude de ces oscillations diminue lorsque la température du solide baisse. À cause du principe d'incertitude de Heisenberg ($\Delta p \Delta x \geq \hbar$), l'amplitude d'oscillation des ions ne sera jamais nulle à $T = 0K$. De plus, si on compare les termes cinétiques des ions et des électrons [les deux premiers termes de l'équation (2.2)], on s'aperçoit qu'ils dépendent

de l'inverse de leur masse. Or la masse des ions est beaucoup plus grande que celle des électrons. Par conséquent, la vitesse des électrons sera beaucoup plus grande que celle des ions. On peut donc supposer que le nuage électronique se déplace dans l'état fondamental du solide. Cette situation est similaire à utiliser un référentiel où l'ion est au repos. Ajoutons que les petites oscillations des ions sont harmoniques. On peut ainsi simplifier l'hamiltonien en négligeant le terme cinétique des ions. Puisque les ions sont maintenant considérés comme des particules fixes à $T = 0K$, nous pouvons éliminer la dépendance en \mathbf{R}_i de la fonction d'onde. On cherche alors une solution du type fonction d'onde de plusieurs électrons $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer [4]. L'hamiltonien pour $T = 0K$ prend ainsi la forme suivante :

$$H = \sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I,i}^{Nn} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Précisons que l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valide lorsqu'on sort du modèle des oscillations harmoniques, c'est-à-dire lorsque des termes anharmoniques deviennent non négligeables à cause de la grande amplitude des ions. C'est le cas lorsque la température devient élevée et que l'agitation thermique des ions est suffisamment importante pour leur procurer une énergie cinétique non négligeable. Une autre situation où cette approximation n'est plus valide est lorsqu'il y a une interaction électron-phonon. En effet, dans le cas où un phonon provenant d'un mode de vibration du solide se couple à l'électron, il devient impossible d'ignorer le mouvement des ions.

2.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Maintenant que le terme d'énergie cinétique des ions est éliminé, nous pouvons travailler avec un hamiltonien plus simple. De plus, la fonction d'onde découlant de l'approximation de Born-Oppenheimer dépend maintenant uniquement de la position des électrons. Toutefois, le nombre d'électrons peut être très grand. L'idée avancée par Hohenberg et Kohn (HK) est de représenter tous les électrons par une

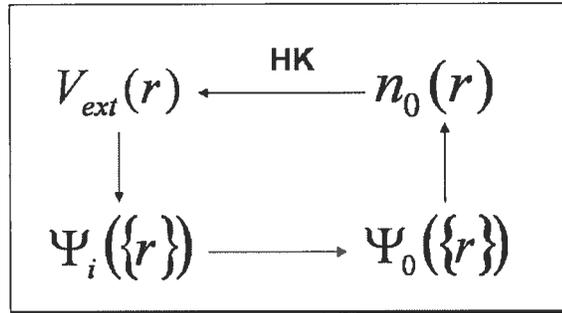


FIG. 2.1: Représentation schématique du théorème de Hohenberg-Kohn

fonction qui est dans ce cas-ci la densité électronique. C'est ce principe qu'on appelle la DFT. L'approche de HK consiste à formuler la théorie de la fonctionnelle de la densité comme une théorie exacte des systèmes d'électrons et d'ions. Cela s'applique à tout système d'électrons et d'ions interagissant dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, qui inclut l'interaction coulombienne des électrons et des ions. On ne doit pas confondre $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ avec un potentiel extérieur provenant de sources étrangères ne correspondant pas aux particules du système. L'hamiltonien peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + E_{II}. \quad (2.4)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux Théorèmes; voir la référence [1] pour la démonstration de ces deux théorèmes.

- **Théorème 1** : Pour tout système de particules interagissant dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé uniquement, par une constante près, par l'état fondamental de la densité de particules $n_0(\mathbf{r})$ (voir figure 2.1).
- **Théorème 2** : La fonctionnelle d'énergie $E[n]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $n(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

La conséquence du premier théorème est que toutes les propriétés du système dans son état fondamental sont complètement déterminées en ne précisant que la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Autrement dit, HK démontre qu'il existe une

bijection entre $n_0(\mathbf{r})$ et $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Ainsi, en déterminant complètement l'hamiltonien, les fonctions d'ondes de tous les états sont déterminées et, par le fait même, les propriétés du système.

La conséquence du deuxième théorème est que la fonctionnelle $E[n]$ est suffisante pour déterminer l'énergie exacte et la densité exacte de l'état fondamental en utilisant la méthode variationnelle. Toutefois, cela ne s'applique qu'au cas de l'état fondamental. Les états excités doivent être déterminés par d'autres méthodes [5].

Ce théorème peut également être considéré comme une transformation de Legendre en définissant une nouvelle énergie libre qui dépend de $n_0(\mathbf{r})$ au lieu de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et qui est appelée l'énergie libre de Hohenberg-Kohn :

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = E[V_{\text{ext}}(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Puisque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé par $n_0(\mathbf{r})$, on peut considérer le potentiel externe comme fixe et écrire l'énergie comme une fonctionnelle de la densité :

$$E_{HK}[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Nous arrivons ainsi à la forme recherchée, c'est-à-dire que la densité électronique suffit à déterminer les propriétés du système.

2.3 L'approche de Kohn-Sham

Théoriquement, la DFT développée par Hohenberg et Kohn est puissante. Il reste qu'elle est difficilement applicable. En effet, le terme d'énergie libre $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ de l'équation (2.6) est donné par la somme de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron ($T[n] + E_{ee}[n]$). L'énergie cinétique est malheureusement difficile à représenter à cause de la présence d'interactions entre les électrons. Ainsi, un an après ces développements, Kohn et Sham (KS) ont proposé une approche nouvelle afin d'éliminer ce problème. L'idée est de réécrire l'hamiltonien du système à plusieurs particules interagissant (équation (2.3)) en une

somme de termes non interagissant plus un terme contenant toutes les interactions. La partie non interagissant est facilement évaluable. Il reste donc le terme contenant l'interaction, qui lui, est difficile à résoudre. L'approche de KS [2] repose sur les deux hypothèses suivantes :

1. La densité exacte de l'état fondamental du système interagissant peut être représentée par la densité de l'état fondamental du système auxiliaire de particules non interagissant.
2. L'hamiltonien auxiliaire est choisi de façon à avoir l'opérateur cinétique habituel et un potentiel local effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ agissant sur un électron au point \mathbf{r} .

La densité du nouveau système, c'est-à-dire le système des particules indépendantes, sera donnée en sommant le carré des orbitales :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

Toujours à l'aide de la première hypothèse, nous pouvons faire le passage entre E_{HK} et E_{KS} . De façon explicite,

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &= T[n] + E_{ee}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &= T_s[n] + E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &+ \left[T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_{Hartree}[n] \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

$F_{HK}[n]$ est une fonctionnelle qui inclut toutes les énergies internes du système d'électrons interagissant, c'est-à-dire l'énergie cinétique ($T[n]$) et l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron (E_{ee}). On extrait par la suite les parties non interagissant de ces termes. Le dernier terme, entre crochets, de l'équation (2.8) comprend donc tous les termes interagissant et c'est ce qu'on appellera la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[n]$. On obtient donc l'énergie dite de Kohn-Sham :

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} + E_{xc}[n]. \quad (2.9)$$

L'énergie cinétique des particules indépendantes $T_s[n]$ est donnée par :

$$T_s[n] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N |\nabla\psi_i|^2. \quad (2.10)$$

Nous définissons ensuite l'énergie d'interaction coulombienne classique de la densité d'électrons $n(\mathbf{r})$ interagissant avec elle-même comme étant l'énergie de Hartree :

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.11)$$

Les termes $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel d'interaction coulombienne électron-ion, et E_{II} , l'interaction coulombienne entre les ions, seront explicités plus loin. Nous nous retrouvons donc avec un système ayant des termes facilement calculables ($T_s[n]$, $E_{\text{Hartree}}[n]$, $\int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ et E_{II}) plus un terme d'échange et de corrélation qui est difficile à évaluer. L'idée sera de déterminer la forme de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

L'hypothèse 2 stipule que nous pouvons définir un hamiltonien auxiliaire pour un système de particules indépendantes ayant une forme similaire à un hamiltonien de système interagissant :

$$H_{aux} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

L'étape suivante consistera à définir le potentiel effectif de Kohn-Sham.

La solution du système de KS pour l'état fondamental peut être considérée comme un problème de minimisation en fonction de la densité $n(\mathbf{r})$. On peut donc varier les fonctions d'onde et utiliser la règle des dérivées en chaîne pour obtenir l'équation variationnelle suivante :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.13)$$

qui est sujette aux contraintes d'orthonormalisation

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j}. \quad (2.14)$$

On peut donc réécrire l'équation (2.13) en utilisant les équations (2.10) et (2.7)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{KS}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.15)$$

où

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Nous avons finalement déterminé l'hamiltonien auxiliaire que nous rebaptisons H_{KS} . Inséré dans l'équation de Schrödinger, nous obtenons :

$$(H_{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.17)$$

Il reste donc à résoudre un système qui dépend uniquement de la densité. Tous les termes sont facilement calculables à l'exception du potentiel d'échange et de corrélation, défini par :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.18)$$

Dans la section qui suit, nous présenterons finalement les approximations couramment utilisées pour définir ce terme qui contient toute l'information de l'interaction des électrons.

2.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le terme d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[n]$, qui représente les termes interagissant, peut être exprimé par une fonctionnelle de la densité. L'énergie $E_{xc}[n]$ peut donc prendre la forme suivante :

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

où $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ est l'énergie par électron au point \mathbf{r} . La forme de ce terme découle d'une analyse physique complexe. Deux approximations sont couramment utilisées afin d'estimer ce terme : l'approximation de la densité locale [LDA (*Local Density Approximation*)] et l'approximation du gradient généralisé [GGA (*Generalized Gradient Approximation*)].

La LDA consiste à supposer que la densité électronique à chaque point de l'espace est la même que dans un gaz homogène d'électrons possédant cette densité. L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation dans cette approximation est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{LDA}}[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Les formes de $\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$ et $\epsilon_c^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$ sont complexes et peuvent être consultées dans la référence [6]. La LDA est donc une approximation telle que la fonction à intégrer dépend de n .

La GGA consiste quant à elle à inclure la variation (le gradient) de la densité autour d'un point de l'espace. L'énergie d'échange et de corrélation peut alors être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{GGA}}[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) \end{aligned} \quad (2.21)$$

où F_{xc} est une fonction sans dimension. Plusieurs formes de F_{xc} ont été proposées. Deux de ces formes les plus utilisées sont disponibles par ABINIT et peuvent être consultées aux références suivantes : Perdew et Wang (PW91) [7], et Perdew, Burke, et Enzerhof (PBE) [8].

Ajoutons à présent que le terme d'échange et de corrélation représente environ 5% de l'énergie totale d'un système. Puisque c'est le seul terme approximatif, on s'attend à ce que les erreurs proviennent du choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cela nous donne une bonne idée de l'incertitude sur nos calculs. En général, ces deux approximations (LDA et GGA) ont tendance à sous-estimer la bande interdite d'un semi-conducteur. Dans le cas du calcul de relaxation du paramètre de maille, on arrive habituellement à une erreur d'environ 1%. Évidemment, les méthodes d'optimisation peuvent jouer sur l'erreur, mais en général, elles sont assez efficaces. Également, les valeurs absolues ne sont en général pas très satisfaisantes. Toutefois, les tendances sont bien représentées. Nous verrons des cas dans les chapitres de l'application de la DFT sur des systèmes réels ou virtuels.

Le chapitre suivant aura pour objectif de donner une forme explicite à la DFT afin d'être en mesure de pouvoir programmer numériquement celle-ci.

CHAPITRE 3

LA DFT EN PRATIQUE

Maintenant que nous avons présenté le formalisme de la DFT, il reste à l'exprimer sous une forme programmable numériquement. Ce chapitre consistera à exposer comment résoudre l'équation de Kohn-Sham de façon auto-cohérente, comment calculer l'énergie totale d'un système et comment optimiser les paramètres de maille d'une structure cristalline. Le programme Abinit a été utilisé pour nos calculs présentés aux chapitres 4 à 6.

Le code Abinit est un ensemble de routines qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux dans un réseau périodique à l'aide de la DFT et ce, en utilisant des pseudopotentiels et une base d'ondes planes. Abinit permet également d'optimiser la structure en minimisant les forces et les pressions, de générer des matrices dynamiques, de calculer des charges effectives de Born et des tenseurs diélectriques. On se limitera ici au cas des semi-conducteurs.

3.1 Résolution de l'équation de Kohn-Sham

L'équation de Kohn-Sham se résout de façon auto-cohérente selon la figure (3.1) : Cette figure comprend les étapes suivantes :

1. La première étape consiste à choisir une densité initiale $n(\mathbf{r})$ basée sur les densités propres des atomes libres du solide.
2. On calcule ensuite le potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{KS}(\mathbf{r})$ [équation (2.16)] en utilisant la densité définie à l'étape 1.
3. On résout l'équation de Schrödinger [équation (2.17)] afin d'obtenir les fonctions d'ondes du système.
4. On recalcule la densité en utilisant l'équation (2.7).

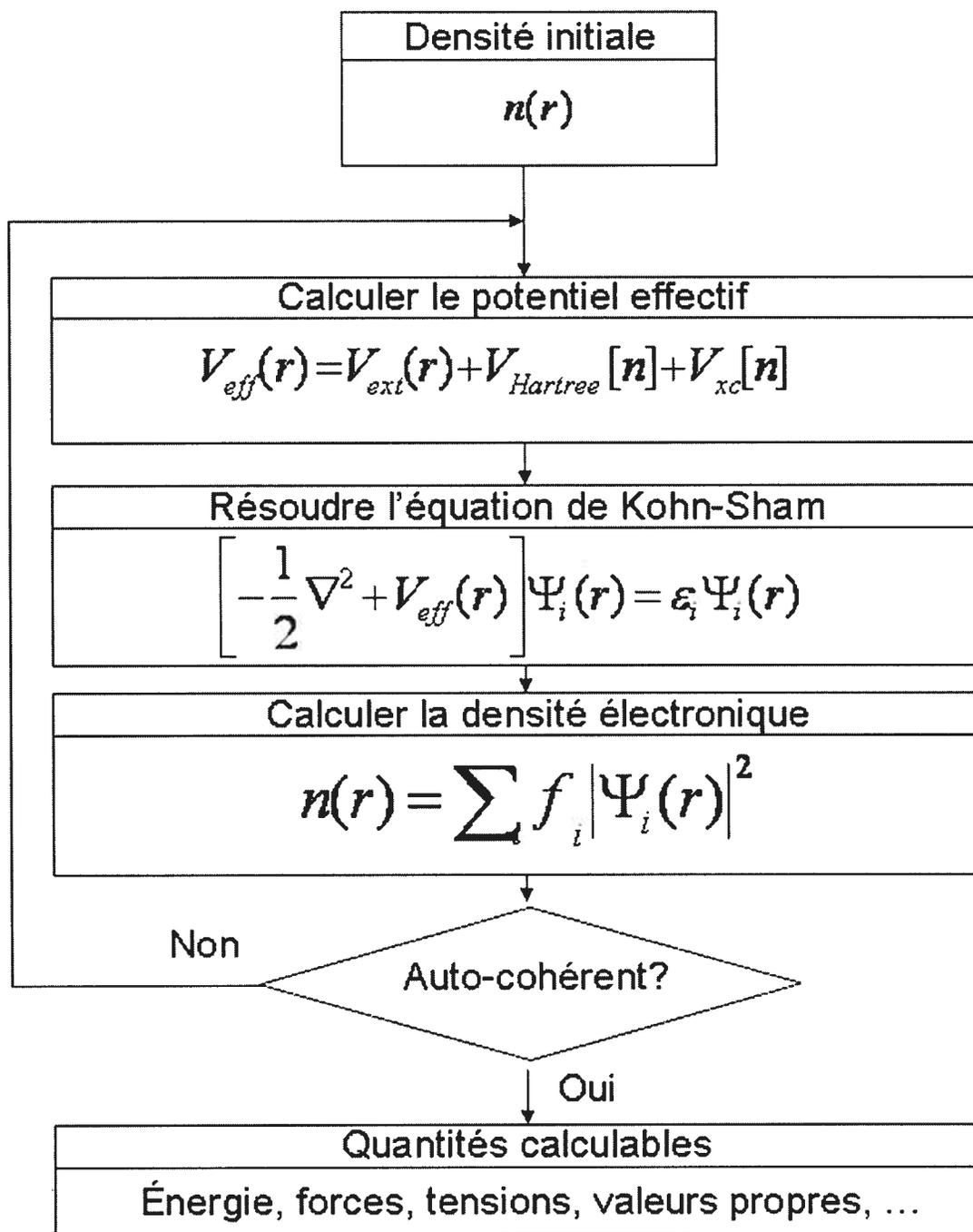


FIG. 3.1: Diagramme représentant l'équation de Kohn-Sham résous de façon auto-cohérente.

On détermine alors la différence entre la nouvelle densité et la densité initiale. Avec le critère de convergence fixé, on valide ou non le résultat. Dans le cas négatif, on répète le processus à partir de l'étape 2 en utilisant la nouvelle densité obtenue. Dans le cas de convergence, on peut alors calculer l'énergie totale, les forces, etc.

Le code Abinit permet toutefois quelques variantes. Au lieu d'amorcer le processus auto-cohérent avec la densité, on peut le commencer en utilisant une fonction d'onde initiale. De plus, il est possible d'utiliser comme critère de convergence les quantités telles que l'énergie totale, la force, la tension, le potentiel ou même la fonction d'onde. Trois itérations minimales seront requises puisque Abinit considère le résultat convergent lorsque le critère de convergence est respecté deux fois de suite.

3.2 Calcul de l'énergie totale

Dans cette section, nous allons exprimer l'énergie totale d'un solide sous une forme explicite. Comme nous allons utiliser une base d'ondes planes pour représenter les fonctions d'onde, nous utiliserons la périodicité des cristaux pour définir la densité électronique dans l'espace réciproque. On aura alors les outils nécessaires afin de trouver l'énergie totale par cellule du cristal.

3.2.1 Ondes planes

Le code Abinit utilise une base d'ondes planes pour définir les fonctions d'onde. Cela permet de prendre avantage du caractère périodique du système étudié. Puisque les électrons se déplacent dans un potentiel effectif périodique [$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, \mathbf{R} étant un vecteur de translation du réseau], les fonctions d'onde seront de nature périodique. On peut par conséquent les représenter par un ensemble complet de composantes de Fourier :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times |\mathbf{q}\rangle. \quad (3.1)$$

où les $c_{i,\mathbf{q}}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde dans la base d'ondes planes orthonormales $|\mathbf{q}\rangle$. Ces derniers satisfont :

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}. \quad (3.2)$$

En insérant l'équation (3.1) dans l'équation (2.12) et en multipliant par $\langle \mathbf{q}' |$ par la gauche, on obtient l'équation de Schrödinger dans l'espace de Fourier :

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle c_{i, \mathbf{q}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{i, \mathbf{q}} = \varepsilon_i c_{i, \mathbf{q}'}. \quad (3.3)$$

L'élément de matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique est :

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}. \quad (3.4)$$

Comme nous l'avons mentionné, le potentiel effectif est périodique et peut être exprimé en terme d'une somme de composantes de Fourier :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (3.5)$$

où les \mathbf{G}_m sont les vecteurs du réseau réciproque. On peut également exprimer le potentiel effectif dans l'espace de Fourier comme étant :

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (3.6)$$

où Ω_{cell} est le volume de la cellule primitive. L'élément de matrice du potentiel effectif est donc :

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m}. \quad (3.7)$$

Si on définit $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ et $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ (qui ne diffèrent que par un vecteur du réseau réciproque $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}$), alors l'équation de Schrödinger pour un \mathbf{k} donné peut être écrite comme une équation matricielle :

$$\sum_{m'} H_{m, m'}(\mathbf{k}) c_{i, m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i c_{i, m}(\mathbf{k}), \quad (3.8)$$

où

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{H}_{\text{eff}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}). \quad (3.9)$$

Maintenant que nous avons exprimé l'hamiltonien sous forme explicite dans l'espace réciproque, nous allons dans la section suivante exprimer les fonctions d'onde à l'aide du théorème de Bloch. Ainsi, nous aurons les éléments nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger.

3.2.2 Théorème de Bloch et bandes électroniques

À cause de la périodicité du réseau et l'utilisation d'ondes planes pour les fonctions d'onde, nous pouvons utiliser le théorème de Bloch pour écrire les fonctions d'onde. Pour un \mathbf{k} quelconque, et en posant $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$, l'équation (3.1) se réécrit sous la forme suivante :

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{N_{\text{cell}}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

où $\Omega = N_{\text{cell}} \Omega_{\text{cell}}$ et

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (3.11)$$

qui contient la périodicité du cristal. C'est le théorème de Bloch. Ainsi, la fonction d'onde est une fonction périodique, multipliée par une phase.

L'équation de Schrödinger (3.8) est définie pour chaque \mathbf{k} séparément à moins qu'ils ne diffèrent par un vecteur du réseau réciproque. À chaque point \mathbf{k} est associé un ensemble discret d'états propres $i = 1, 2, \dots$, dites bandes électroniques. Ces dernières peuvent être trouvées en diagonalisant l'hamiltonien (3.9) dans la base des composantes discrètes de Fourier $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$, $m = 1, 2, \dots$

Pour calculer certaines quantités, telles que l'énergie totale, on doit à présent sommer sur tous les \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin (BZ), la cellule la plus compacte dans l'espace réciproque. Tout point \mathbf{k} en dehors de la BZ peut être ramené à l'intérieur de la BZ par un vecteur du réseau réciproque. Pour une fonction $f_i(\mathbf{k})$ quelconque, où i est l'indice de bande discret, la valeur moyenne est donnée par :

$$\hat{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{\Omega_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}), \quad (3.12)$$

où $(2\pi)^3/\Omega_{\text{cell}}$ est le volume de la BZ.

3.2.3 Calcul de la densité

Une des opérations les plus importantes est le calcul de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Pour une base d'ondes planes, l'expression (3.10) insérée dans l'équation (2.7) mène à l'expression suivante :

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}) \quad (3.13)$$

et

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_m c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}), \quad (3.14)$$

où m'' dénote le vecteur \mathbf{G} pour lequel $\mathbf{G}_{m''} \equiv \mathbf{G}_m + \mathbf{G}$. Le problème pour calculer $n(\mathbf{G})$ est que nous avons besoin d'effectuer $N \times N$ opérations (somme sur m et sur \mathbf{G}), ce qui est très coûteux numériquement considérant qu'on peut traiter des $N \sim 10^6$. L'idée est d'utiliser des transformées de Fourier rapides [FFT (*Fast Fourier Transform*)] pour passer de l'espace réel à l'espace réciproque et vice versa. Cela aura pour conséquence de réduire le nombre d'opérations de l'ordre de N . Le diagramme 3.2 présente la procédure à suivre afin de calculer la densité électronique dans l'espace de Fourier. Chaque étape est de l'ordre de N opérations.

Maintenant que la densité électronique est déterminée, nous pouvons aborder le calcul de l'énergie totale du système.

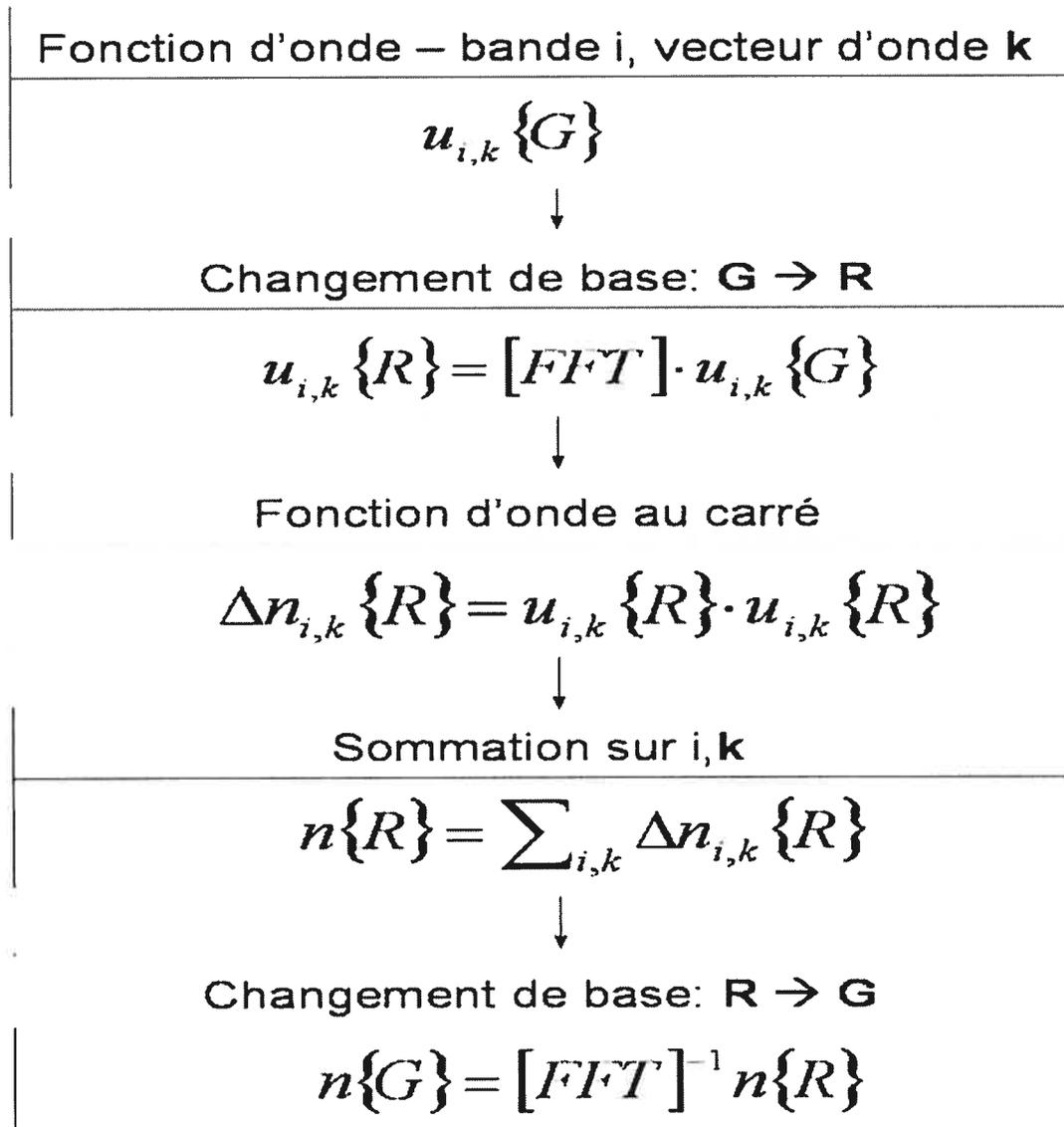


FIG. 3.2: Calcul de la densité en utilisant des transformées de Fourier rapide.

3.2.4 Calcul de l'énergie totale

On s'intéressera à l'énergie totale par cellule, c'est-à-dire à la moyenne de la sommation des bandes et des points \mathbf{k} dans la BZ. En utilisant comme point de départ l'équation (2.9), représentant l'énergie en terme des fonctions d'onde et de la densité électronique exprimée dans l'espace réciproque, nous obtenons [9–12] :

$$E_{\text{total}}[n] = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} w_{k,i} \left\{ \sum_{m, m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{K}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{ext}}(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}) \right] c_{i,m'}(\mathbf{k}) \right\} + \sum_{\mathbf{G}} \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) n^*(\mathbf{G}) + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|n(\mathbf{G})|^2}{G^2} + \gamma_{\text{Ewald}} + \left(\sum_{\kappa} \alpha^{\kappa} \right) \frac{N_e}{\Omega}, \quad (3.15)$$

où $\mathbf{K}_m \equiv \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$. Le premier terme de cette équation correspond à l'énergie cinétique et au potentiel externe. La quantité $w_{k,i}$ correspond au poids associé aux points \mathbf{k} . Le deuxième terme représente l'énergie d'échange et de corrélation. Le troisième terme est le terme de Hartree. Le quatrième terme, quant à lui, est le terme d'Ewald qui sera défini dans la section suivante. Le dernier terme est la contribution de la partie non coulombienne du pseudopotentiel local, où N_e/Ω est la moyenne de la densité des électrons. Le pseudopotentiel local est le terme commun d'un atome ressenti par tous les électrons au-delà d'un certain rayon de coupure et l'approchant doucement. α^{κ} est défini par la relation suivante [11] :

$$\alpha^{\kappa} = \int 4\pi r^2 dr \left[V_{\text{local}}^{\kappa}(r) - \left(-\frac{Z^{\kappa}}{r} \right) \right]. \quad (3.16)$$

On peut enfin écrire l'énergie totale en fonction de la densité en comparant la forme de l'équation (2.17) avec l'équation (3.15) :

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{total}} &= \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} w_{k,i} \epsilon_i + \sum_{\mathbf{G}} [\epsilon_{xc}(\mathbf{G}) - V_{xc}(\mathbf{G})] n^*(\mathbf{G}) \\ &+ \left[\gamma_{\text{Ewald}} - \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|n(\mathbf{G})|^2}{G^2} \right] + \left(\sum_{\kappa} \alpha^{\kappa} \right) \frac{N_e}{\Omega}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Les sections suivantes serviront à décrire le terme de Ewald et les sommations sur \mathbf{k} et \mathbf{m} .

3.2.5 Sommation de Ewald

Le terme de Ewald [E_{II} dans l'équation (2.9)] est la somme des interactions coulombiennes des ions. L'idée est d'être en mesure de faire la sommation $\sum_{\mathbf{T}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{T}|}$ [deuxième terme de l'équation (2.3)]. Comme cette sommation converge très lentement avec \mathbf{r} , il est difficile de prendre correctement en compte l'électrostatique à longue distance. La transformation de Ewald [13] est basée sur le fait que la sommation peut être décomposée en deux parties : une partie dans l'espace réel et une partie dans l'espace réciproque. Selon cette transformation, la sommation peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{T}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{T}|} &\rightarrow \sum_{\mathbf{T}} \frac{\operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}-\mathbf{T}|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{T}|} \\ &+ \frac{4\pi}{\Omega} \sum'_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

où $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ avec $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x du e^{-u^2}$, et \mathbf{T} et \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réel et réciproque respectivement. Le résultat de la sommation doit converger et être indépendant de η . Le choix de $\eta \approx |\mathbf{G}|_{\min}$ permet à chaque somme d'être calculée avec seulement quelques termes. Nous pouvons donc réécrire le terme E_{II} dans l'approximation de Ewald :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Ewald}} &= \frac{e^2}{2} \sum_{s,s'} Z_s Z_{s'} \sum_{\mathbf{T}} \frac{1}{|\tau_{s,s'} - \mathbf{T}|} \\ &= \frac{e^2}{2} \sum_{s,s'} Z_s Z_{s'} \left[\sum_{\mathbf{T}} \frac{\operatorname{erfc}(\eta|\tau_{s,s'} - \mathbf{T}|)}{|\tau_{s,s'} - \mathbf{T}|} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum'_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} \cos(\mathbf{G} \cdot \tau_{s,s'}) \right] \\ &\quad - \frac{e^2}{2} \left[\sum_s Z_s^2 \right] \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} - \frac{e^2}{2} \left[\sum_s Z_s \right]^2 \frac{\pi}{\eta^2 \Omega}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

où $\tau_{s,s'} = \tau_{s'} - \tau_s$ avec $\tau_s, s = 1, \dots, S$ étant la position de la charge Z_s . Les primes au-dessus des sommations indiquent que les termes divergents sont omis. Finalement, la somme dans l'espace réciproque peut être transformée en un carré d'une somme simple sur les ions,

$$\sum_{s,s'} Z_s Z_{s'} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} e^{\frac{-|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} \cos(\mathbf{G} \cdot \eta_{s,s'}) = \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \left[\sum_s Z_s e^{i\mathbf{G} \cdot \tau_s} e^{\frac{-|\mathbf{G}|^2}{8\eta^2}} \right]^2, \quad (3.20)$$

qui est l'énergie de Coulomb d'une distribution de charges suivant une gaussienne aux sites des ions.

3.2.6 Énergie de coupure

Passons à présent à la sommation sur m de notre terme d'énergie totale. L'équation (3.15) inclut une sommation sur $m, m' = 0, 1, \dots, \infty$ qui contrôle en quelque sorte le nombre d'ondes planes. Il est donc essentiel de définir un m_{\max} permettant de réaliser la somme numériquement. Le code Abinit définit une énergie de coupure basée sur l'énergie cinétique qui contrôlera le nombre d'ondes planes à un point \mathbf{k} , donnée par :

$$E_{\text{coupure}} = \frac{\hbar^2}{2m} |G_{\max}|^2. \quad (3.21)$$

Ce sont en fait les m inclus par cette condition qui formeront la base d'ondes planes. La qualité du calcul dépend énormément de cette énergie de coupure. Plus l'énergie de coupure est grande, meilleure sera la convergence du calcul.

3.2.7 Grille de points \mathbf{k}

Il reste la sommation sur les points \mathbf{k} à traiter dans l'équation (3.15). En prenant avantage du caractère périodique du cristal, nous pouvons réduire la sommation sur les points \mathbf{k} à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Puisque c'est un espace continu, il y a une infinité de points \mathbf{k} à sommer. Encore une fois, on doit limiter le nombre de points \mathbf{k} pour un calcul numérique. Dans ce cas-ci, on cherchera à rem-

plir la première zone de Brillouin par une grille uniforme de points \mathbf{k} . Nous allons présenter la méthode proposée par Monkhorst et Pack [14] permettant de définir une telle grille de points \mathbf{k} .

La méthode proposée par Monkhorst et Pack est une des méthodes les plus utilisées puisqu'elle mène à un ensemble uniforme de points déterminé par la formule suivante, qui est valide pour tous les cristaux :

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} \equiv \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i, \quad (3.22)$$

où les \mathbf{G}_i sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque. Les principales règles des points de Monkhorst-Pack sont :

- On somme sur l'ensemble uniforme de points défini par l'équation (3.22), avec $n_i = 1, 2, \dots, N_i$.
- L'ensemble de points définis par l'équation (3.22) est une grille uniforme en \mathbf{k} . De plus, les points \mathbf{k} sont décalés de l'origine et ne touchent pas les frontières de la zone de Brillouin qui sont des points de haute symétrie.
- Moreno et Soler [15] donnent une méthode afin de déterminer l'efficacité d'une grille de points \mathbf{k} en utilisant une combinaison du décalage de l'origine et de la symétrie des points \mathbf{k} .

Avec Abinit, nous avons la possibilité de définir nous-mêmes les points \mathbf{k} que nous voulons inclure dans le calcul de l'énergie totale. Mais en général, pour le calcul de l'énergie totale, pour un cristal, nous utilisons une grille de points \mathbf{k} de Monkhorst-Pack. Abinit offre la possibilité de réduire le nombre de points \mathbf{k} à calculer de cette grille en tenant compte des symétries du cristal. Le choix de la grille de points \mathbf{k} déterminera la qualité du calcul de l'énergie totale. Plus dense sera la grille de points \mathbf{k} , meilleure sera la convergence de l'énergie totale.

3.2.8 Pseudopotentiel

Toujours dans le calcul de l'énergie totale, nous avons encore un terme à expliciter, c'est-à-dire V_{ext} , le potentiel d'interaction entre les ions et les électrons.

Normalement, nous devrions inclure tous les électrons dans le calcul, c'est-à-dire les électrons de coeur et les électrons de valence. Les fonctions d'ondes de ces électrons présentent plusieurs oscillations dans la zone du coeur. Puisque nous utilisons une base d'ondes planes, beaucoup de coefficients de Fourier seront nécessaires afin de bien reproduire cette zone. Or, pour tout calcul numérique, il est avantageux de réduire la taille du problème le plus possible. Comme les électrons de coeur ne jouent pratiquement aucun rôle sur les propriétés électroniques, il est permis d'approximer leur forme par une fonction lisse, ne demandant que très peu de coefficients de Fourier. En effet, l'énergie des électrons de coeur est tellement basse par rapport à celle des électrons de valence qu'il n'y a pratiquement aucune interaction entre les deux. L'idée principale d'un pseudopotentiel pour une structure électronique est de remplacer le potentiel de Coulomb du noyau et des électrons de coeur, qui sont fortement liés au noyau, par un potentiel ionique effectif agissant sur les électrons de valences. Les pseudopotentiels sont donc utilisés afin de calculer les propriétés des électrons de valence dans une molécule ou un solide. Plusieurs méthodes existent afin de construire un pseudopotentiel. La méthode des pseudopotentiels normalisés et conservés [NCP (Norm-conserving pseudopotentials)] [16] est celle utilisée dans les calculs d'Abinit.

3.2.9 Conclusion

En pratique, nous voulons être en mesure de calculer l'énergie totale d'un cristal avec la meilleure précision possible. Comme nous l'avons mentionné, le calcul de l'énergie totale dépend de deux sommations : une, incluant le nombre d'ondes planes, l'autre, incluant les points \mathbf{k} . Pour ce faire, nous devons trouver l'énergie de coupure et la grille de points \mathbf{k} qui fait converger l'énergie totale. Une fois que nous avons nos paramètres qui convergent bien l'énergie totale de notre système, nous pouvons effectuer des relaxations de structures et des calculs de structures de bande ou tout autre calcul relié à l'énergie totale du système.

3.3 Relaxation d'une structure cristalline

Nous avons montré jusqu'ici comment calculer l'énergie totale d'un cristal en précisant la position des atomes, en déterminant les paramètres de maille et en trouvant l'énergie de coupure et la grille de points \mathbf{k} permettant de faire converger l'énergie totale. Toutefois, les paramètres de maille utilisés proviennent de mesures expérimentales qui sont généralement faites à température ambiante, c'est-à-dire autour de 300 K. Nous avons également mentionné qu'un calcul de la DFT est équivalent à étudier un système à température nulle à cause de l'approximation de Born-Oppenheimer. On sait aussi que le paramètre de maille change en fonction de la température, à cause de la dilatation thermique. De plus, il y a une erreur qui est introduite par l'approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Le choix d'un paramètre de maille égale au paramètre de maille du cristal à température ambiante pour un calcul de la DFT n'est donc pas approprié. En d'autres mots, l'énergie calculée ne sera pas l'énergie minimale du système pour ce paramètre de maille initial. On devra alors effectuer un calcul de minimisation de l'énergie, qui consistera à modifier les paramètres de maille du système. Abinit a implémenté l'algorithme de minimisation de Broyden [17, 18]. L'algorithme de minimisation de Broyden sera présenté brièvement dans le paragraphe suivant.

3.3.1 Minimisation de l'énergie

Dans cette section, nous n'allons présenter que les grandes lignes de l'algorithme de Broyden sans en donner les détails, qui eux peuvent être consultés à la référence [18]. On cherche donc à minimiser l'énergie totale en fonction de la structure atomique. Pour chacune des configurations ioniques, le gradient de l'énergie sera calculé. L'objectif est de modifier la position des ions de telle sorte que le gradient de l'énergie soit nul. Ainsi, chacune des étapes de l'optimisation a pour but de corriger la position des ions dans la direction où le gradient de l'énergie va faire diminuer celle-ci vers le minimum. Lorsque le gradient de l'énergie aura convergé sous une certaine valeur de convergence, nous considérerons alors le minimum d'énergie atteint. La position des atomes et les paramètres de maille associés donneront ainsi

la structure relaxée de notre cristal.

3.4 Discussion sur les erreurs en DFT

Avant de discuter nos résultats dans les prochains chapitres, il est important de faire la différence entre deux types d'erreurs dans les calculs en DFT : la précision et la validité du calcul. La précision du calcul est étroitement liée aux paramètres de convergence telle que : l'optimisation de la structure, l'énergie de coupure, la grille de points \mathbf{k} et les critères de convergence sur le calcul de l'énergie totale. Nous pouvons donc déterminer la précision souhaitée en choisissant des valeurs pour les paramètres de convergence appropriés. En général nous pouvons obtenir de très petites erreurs sur la précision du calcul. La validité du calcul est quant à elle déterminée par une comparaison avec les valeurs expérimentales. Le choix des approximations pour effectuer le calcul en DFT peut donc avoir une influence sur la validité des résultats. Les approximations utilisées en DFT sont reliées principalement au choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation et des pseudopotentiels. C'est la validité des calculs qui intéressera plus particulièrement les expérimentateurs. Il n'y a pas de recette miracle pour déterminer si un résultat est valide ou non. Certains types de calcul nous permettent de fixer un seuil de validité (% d'écart toléré) ou nous permettent de comparer des tendances et de déterminer s'ils vont dans la même direction que ceux observés expérimentalement. Contrairement à l'expérience, nous ne pouvons pas inclure d'incertitude sur nos résultats. Les valeurs reportées dans le mémoire ont été obtenues avec une haute précision numérique. Cette précision sera indiquée dans les détails de calculs des prochains chapitres.

Ce chapitre couvre donc tous éléments importants pour un calcul *ab initio* de l'énergie totale et de la relaxation d'une structure. Nous appliquerons donc le calcul *ab initio* sur des semi-conducteurs dans les prochains chapitres.

CHAPITRE 4

ÉTUDE *AB INITIO* DES MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES

4.1 Introduction

L'intérêt pour la recherche sur les composés organiques, dans l'espoir d'en faire des composantes électroniques, ne cesse d'augmenter. Leur faible coût de fabrication, la facilité à les synthétiser et leur malléabilité sont à la source de cette motivation. Toutefois, les mobilités électroniques des composés organiques sont généralement faibles et certainement pas au niveau de celles des semiconducteurs inorganiques. Considérant ces difficultés, une alternative intéressante est la combinaison des matériaux organiques et inorganiques, dits hybrides [19]. Ces nouveaux composés ont l'avantage que la synthèse peut en être faite par réaction chimique et que les propriétés électroniques sont gouvernées par la partie inorganique. Cela en fait des matériaux peu coûteux à fabriquer. Un tel matériau hybride, le $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$, a été récemment utilisé dans la fabrication d'un transistor [20,21]. De plus, c'est un candidat parfait pour la mise au point de transistor en couche mince à effet de champ. Cela ouvre donc la voie à de nouvelles technologies permettant entre autres la construction de circuits intégrés pour des ordinateurs moins coûteux.

Le $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ est un matériau hybride organique-inorganique adoptant une structure pérovskite triclinique en couches, disposées de la façon suivante : les couches inorganiques de SnI_4 sont attachées par des chaînes organiques $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ (voir figure 4.1). À noter que dans la figure 4.1 on présente une monocouche de SnI_4 , mais le SnI_4 peut avoir une épaisseur de plusieurs couches. La structure pérovskite sera expliquée dans la section suivante.

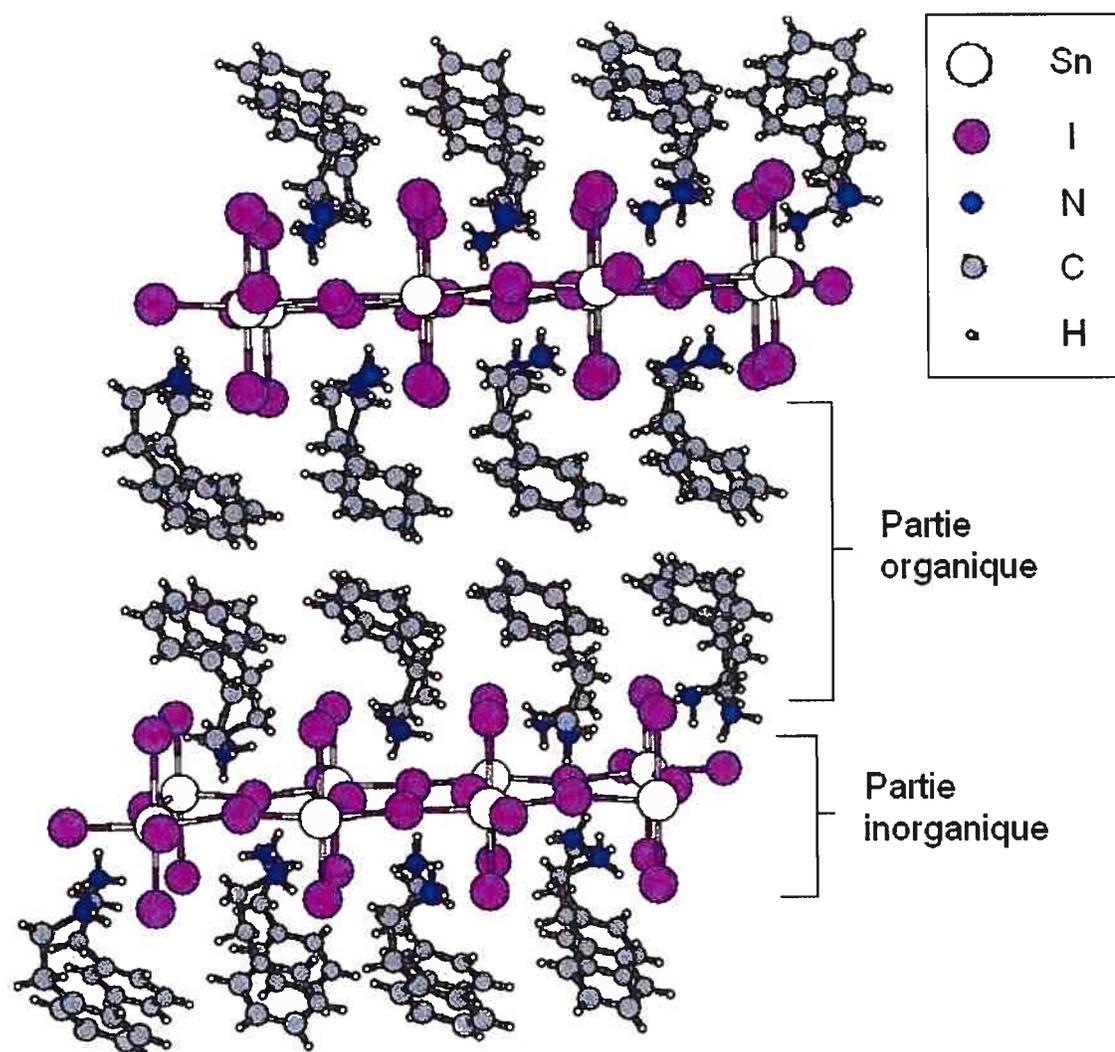


FIG. 4.1: Matériau hybride organique-inorganique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$

L'un des critères de performance d'un semiconducteur est la mobilité des porteurs, c'est-à-dire leur capacité à se déplacer dans le semiconducteur. Or, selon Kagan *et al.* [20], la mobilité mesurée du composé hybride $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ (mobilité dans le plan de la couche SnI_4) est de seulement $0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ce qui est bien en dessous de $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ du pérovskite hybride volumique cubique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (mobilité dans les 3 directions) [22]. Les mesures ont été prises à la température ambiante. La structure en couches a donc une mobilité inférieure d'un facteur de près de 100. Les résultats sur la mobilité du composé hybride organique-inorganique sont donc en dessous des espérances. Notre objectif est de comprendre pourquoi on observe une mobilité aussi basse pour le composé en couches. On devra pour cela déterminer les facteurs qui peuvent influencer les propriétés électroniques de tels matériaux. À titre de comparaison, pour des matériaux semi-conducteurs traditionnels, la mobilité des trous pour le silicium est de $480 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et celle pour le GaAs est de $300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à la température de la pièce [23]. D'un autre côté, la mobilité des porteurs dans les polymères est de l'ordre de $0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [24]. Toutefois, une mobilité de $15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ pour les trous a été observé pour des cristaux organiques parfait [25]. Les matériaux hybrides présentent certainement un intérêt puisqu'ils ont des mobilités supérieures à celles des meilleurs candidats des composés organiques. Il existe toutefois encore un écart considérable avec les semi-conducteurs traditionnels de l'ordre d'un facteur 10.

Une similarité entre les deux composés est qu'ils adoptent une structure pérovskite. Toutefois, on peut identifier deux différences au niveau interne de la structure. Dans un cas, nous avons une structure volumique et dans l'autre une structure en couches. Deuxièmement, nous avons une structure cubique pour le composé volumique et une structure triclinique pour le composé en couches. Une étude structurale combinée à l'étude de l'effet des couches sur les propriétés électroniques sera présentée afin de déterminer leurs influences sur la mobilité des porteurs. Un autre aspect de notre étude sera de déterminer si la partie organique joue un rôle important sur la mobilité des porteurs. Donc en résumé voici les trois questions auxquelles on tentera de répondre :

1. L'influence de la partie organique sur la mobilité des porteurs.
2. L'influence de la structure adoptée par le pérovskite sur la mobilité des porteurs.
3. L'influence des structures en couches sur la mobilité des porteurs.

La mobilité est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (4.1)$$

où m^* est la masse effective des porteurs et τ est le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps moyen entre collisions. Le temps de relaxation est une quantité difficile à évaluer expérimentalement, et le calcul *ab initio* de cette quantité est tout compte fait impraticable. Donc, ce sera une variable inconnue pour notre problème. Nous discuterons des tendances que pourra avoir le temps de relaxation en fonction du désordre de la structure. La masse effective est définie par la relation suivante :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2}. \quad (4.2)$$

Suivant cette définition, un calcul de la structure de bande nous permettra de calculer la masse effective. Nous pourrions établir des relations entre les mobilités des différentes structures.

Les objectifs de ce chapitre seront dans un premier temps de donner une description de la structure du pérovskite, d'établir une stratégie de calcul et d'exposer les détails de nos calculs *ab initio*. Nous présenterons par la suite nos résultats et discussions. Nous traiterons dans l'ordre le cas des structures volumiques, des structures en couches et finalement la structure du composé hybride. Nous limiterons notre étude à la masse effective des trous, car ce sont eux qui sont responsables du transport électrique dans les dispositifs réalisés avec le composé hybride. Par la suite, nous présenterons une comparaison des mobilités de deux structures différentes dans le but de déterminer quelle structure possède la meilleure mobilité. Nous concluons en faisant une observation générale de nos résultats et les conséquences découlant

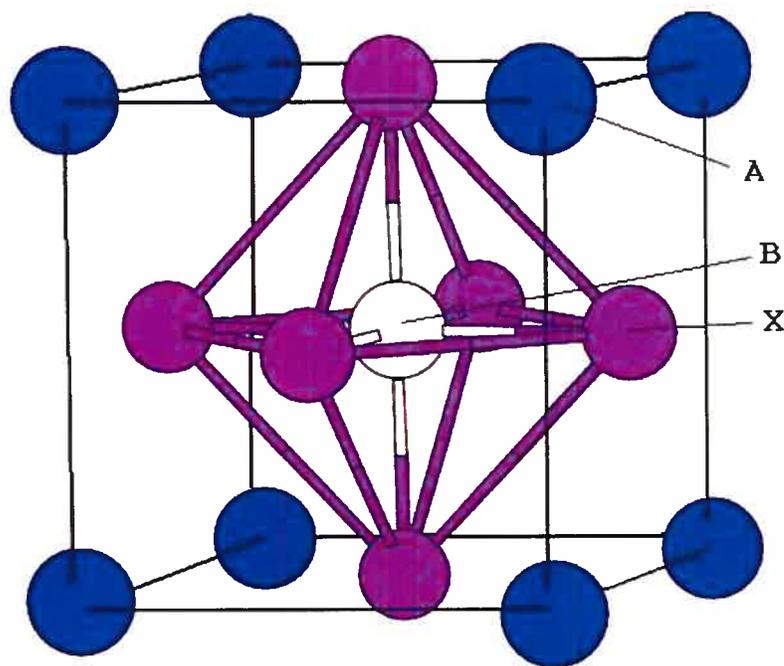


FIG. 4.2: Structure pérovskite

de ceux-ci.

4.2 Structure pérovskite

La structure pérovskite est donnée par la formule chimique ABX_3 (voir la figure 4.2). Le groupement A forme une cage contenant en son centre le groupement BX_3 . Ces derniers ont la propriété de prendre la forme d'un octaèdre. Les groupements A et B représentent des cations (+1 ou +2) et (+2 ou +4) respectivement, tandis que le groupement X représente un ion (-1 ou -2). Le rôle du cation A est de donner son électron au système formant l'octaèdre. En fait, l'octaèdre est la partie responsable du transport des porteurs. Ce qui rend intéressant ce type de cristal c'est qu'il est possible de changer le cation A par un cation A' sans pour autant affecter les propriétés électroniques de façon importante. La stratégie adoptée pour notre étude sera basée sur cette caractéristique.

4.3 Stratégie de calcul

Nous voulons donc comparer la mobilité entre le composé hybride et le pérovskite volumique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$. Toutefois, afin de mieux comprendre la faible mobilité du composé hybride, nous allons étudier les propriétés électroniques et structurales du CsSnI_3 . Le cation $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^{+1}$ est ainsi remplacé par le cation Cs^{+1} . Les raisons qui motivent cette substitution sont les suivantes :

- Les deux cristaux appartiennent à la même classe de pérovskite d’halogénure semiconducteur. Leurs propriétés électroniques devraient donc être semblables.
- Le rôle du cation est de donner son électron à la structure électronique formée par des octaèdres $(\text{SnI}_3)^{-1}$, et ne contribue pas à déterminer les états électroniques propres du niveau de fermi.
- Le Cs n’a qu’un électron de valence comparativement à 23 pour la molécule organique, rendant l’utilisation du Cs plus efficace du point de vue d’effort numérique.
- Un seul atome à traiter avec le Cs ; les calculs *ab initio* seront donc plus rapides et plus simples à analyser.

Afin d’étudier l’évolution de la mobilité en fonction de la structure adoptée par le pérovskite, nous allons faire une étude progressive des structures en partant d’une structure volumique cubique en allant jusqu’à la structure du composé hybride organique-inorganique, comme indiqué dans la figure 4.3. Pour ce faire, nous calculerons la structure de bande électronique de chacune de ces structures. À partir de la structure de bande, nous pourrions évaluer la masse effective du trou au point de l’espace réciproque où se situe la bande interdite directe. En connaissant les masses effectives des trous, nous serons en mesure de comparer les mobilités des trous pour les différentes structures étudiées.

4.4 Détails des calculs *ab initio*

Afin d’étudier les propriétés électroniques et structurales des différentes phases du pérovskite, nous avons utilisé une méthode de premier principe basée sur la théorie

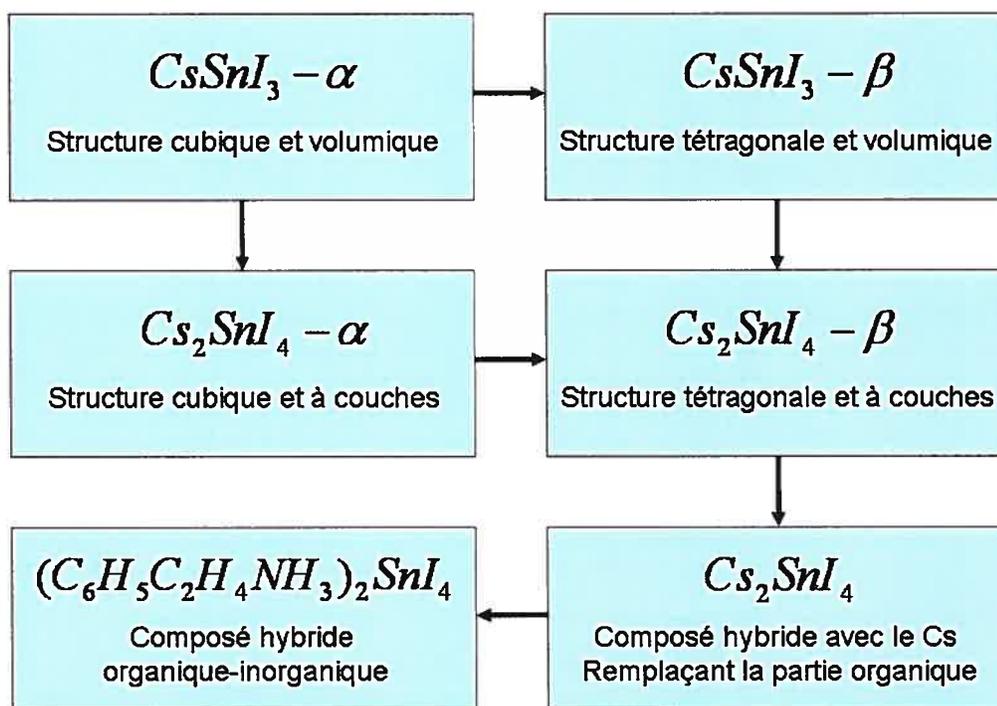


FIG. 4.3: Diagramme de la stratégie adoptée afin d'étudier le comportement des masses effectives en fonction des différentes structures.

de la fonctionnelle de la densité. Le code Abinit a été utilisé pour calculer l'énergie de l'état fondamental et les modes de vibration des systèmes étudiés. La fonctionnelle d'échange et de corrélation dans l'approximation du gradient généralisé, sous la forme proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof [8], a été employée. Pour chacun des types d'atomes, nous avons utilisé des pseudopotentiels générés suivant la méthode de Trouillier et Martins [26] afin d'inclure les effets des électrons de coeur. Les électrons de valence sont inclus explicitement. Une partie de la charge des électrons de coeur pour l'atome de césium est incluse afin de tenir compte de leur effet dans le terme d'énergie d'échange et de corrélation [27]. Cela s'explique par le fait que le niveau d'énergie de l'électron de valence $6s^1$ est proche des niveaux $5p^6$. La fonction d'onde électronique est décrite par une base d'ondes planes. Des énergies de coupures de 30 Hartrees et de 36 Hartrees ont été utilisées pour les structures pérovskites et le matériau hybride organique-inorganique respectivement afin de faire converger l'énergie totale avec une précision de 0.5 mHartree/atome. Une grille Monkhorst-Pack de points \mathbf{k} décentrée par rapport au point Γ a été utilisée afin d'assurer une convergence avec une précision de 0.5 mHartree/atome. Les dimensions des grilles de points \mathbf{k} utilisées pour les différents systèmes sont présentées au tableau 4.1. À noter que pour le cas des systèmes en couches, nous déterminons en général le nombre de points \mathbf{k} dans la direction z en fonction du rapport du paramètre de maille c avec le paramètre de maille a . Toutefois, nous avons laissé invariant la dimension de la grille de points \mathbf{k} pour la structure à couches $\text{CsSnI}_3 - \alpha$ (1-4 couches) puisque le temps de calcul n'était que très peu influencé. Les différentes phases du pérovskite CsSnI_3 seront introduites dans les prochaines sections. Nous avons utilisé la méthode de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) pour l'optimisation structurale. Une fonction de réponse a également été calculée afin de déterminer la structure de bande des phonons avec une grille d'échantillonnage de dimension $2 \times 2 \times 2$ de la zone de Brillouin. Afin de distinguer entre les états électroniques et les états de phonons, nous utiliserons la notation de points \mathbf{q} pour référer aux modes de phonons et celle de points \mathbf{k} pour indiquer des états électroniques pour le reste de ce mémoire.

TAB. 4.1: Dimension des grilles de points \mathbf{k} utilisées pour les différentes structures calculées.

Structure	Dimension de la grille de points \mathbf{k}
$(\text{CsSnI}_3)_\alpha$	$8 \times 8 \times 8$
$(\text{CsSnI}_3)_\beta$	$6 \times 6 \times 6$
$(\text{CsSnI}_3)_\gamma$	$4 \times 4 \times 4$
$(\text{CsSnI}_3)_\alpha$ (1-4 couches)	$8 \times 8 \times 8$
$(\text{CsSnI}_3)_\beta$ (1 couche)	$6 \times 6 \times 4$
$(\text{CsSnI}_3)_\beta$ (2 couches)	$6 \times 6 \times 3$
Cs_2SnI_4	$2 \times 2 \times 1$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$	$2 \times 2 \times 2$

4.5 Résultats et discussions

On doit d'abord mentionner que très peu de données expérimentales sont disponibles pour les composés que nous avons étudiés. Les informations concernant les pérovskites volumiques se limitent aux paramètres de mailles et à la température de transition entre les différentes phases existantes. Il est important que nous soyons en mesure de prédire de façon satisfaisante ces propriétés structurales afin d'avoir une confiance suffisante en nos pseudopotentiels avant de s'attaquer aux propriétés électroniques. La première partie sur les pérovskites volumiques sera donc consacrée à la comparaison de nos calculs théoriques avec les données expérimentales. Par la suite, nous présenterons nos résultats sur les masses effectives.

4.5.1 CsSnI_3 volumique

4.5.1.1 Paramètres expérimentaux et théoriques

Le pérovskite CsSnI_3 [28] est connu expérimentalement sous trois phases en fonction de la température : structure cubique (phase α , $T_\alpha > 426$ K), structure tétragonale (phase β , 351 K $< T_\beta \leq 426$ K) et structure orthorhombique (phase γ , $T_\gamma \leq 351$ K). Les paramètres de maille expérimentaux de ces trois structures et les températures de transitions sont résumés à la figure 4.4. Les coordonnées atomiques des phases β et γ sont donnés au tableau 4.2. La transition de phase entre

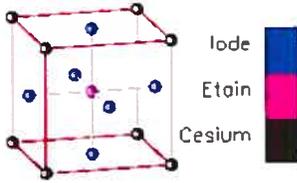
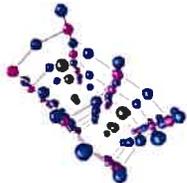
α		$a = 6.219 \text{ \AA}$ $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 426 \text{ K}$
β		$a = 8.772 \text{ \AA}$ $c = 6.261 \text{ \AA}$ $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 351 \text{ K}$
γ		$a = 8.688 \text{ \AA}$ $b = 8.643 \text{ \AA}$ $c = 12.378 \text{ \AA}$

FIG. 4.4: Paramètres de maille expérimentaux et température de transition pour les phases connues du pérovskite CsSnI_3

la structure cubique et tétragonale est caractérisée par la rotation dans le plan xy des octaèdres, de telle sorte que chaque octaèdre tourne dans le sens opposé des octaèdres voisins du même plan xy , mais en gardant la même amplitude de rotation. Les octaèdres voisins dans la direction z tournent dans le même sens. À chacune des transitions de phase, le volume de la cellule primitive double en taille lorsqu'on diminue la température ($V_\gamma \approx 2V_\beta \approx 4V_\alpha$).

En premier lieu, nous devons relaxer chacune des structures afin de vérifier l'écart des paramètres de maille avec l'expérience. Pour y arriver, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume, comme le montre la figure 4.5. Pour les phases β et γ , nous avons relaxé les rapports entre les paramètres de maille en gardant le volume fixe pour chacun des calculs. Pour chacune des structures, il nous suffisait de trouver le minimum d'énergie que donnent les courbes de la figure 4.5. Pour trouver

TAB. 4.2: Coordonnées atomiques pour les phases β (P4/mbm) et γ (Pnam) du CsSnI_3 .

	Atom	Position	x	y	z
β	Cs	2d(mmm)	0	0.5	0
	Sn	2b(4/m)	0	0	0.5
	I ₁	2a(4/m)	0	0	0
	I ₂	4h(mmm)	I _x	I _y	0.5
γ	Cs	4c(m)	Cs _x	Cs _y	0.25
	Sn	4b($\bar{1}$)	0.5	0	0
	I ₁	4c(m)	I _{1x}	I _{1y}	0.25
	I ₂	8d(1)	I _{2x}	I _{2y}	I _{2z}

le minimum, nous ajustons la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan ($y = a + bx + cx^{-d}$) [29]. Il suffit de déterminer les paramètres a , b , c et d . Les paramètres de maille calculés sont présentés au tableau 4.3 et les paramètres des coordonnées atomiques internes des phases β et γ sont présentés à la figure 4.6. Dans le cas de la phase α , une erreur de 1.8% est trouvée sur le volume, correspondant à une erreur de 0.6% sur le paramètre de maille ce qui représente un très bon accord avec l'expérience. Pour faire des comparaisons avec les données expérimentales pour les phases β et γ , nous devons tenir compte des erreurs sur les ratios des paramètres de maille et sur les paramètres internes (coordonnées atomiques). Pour la phase β , une erreur de 0.4% est trouvé sur le volume ce qui correspond à une erreur de -0.7% et 1.0% sur les paramètres de maille a et c respectivement. De plus, des erreurs de 1.8% [figure 4.6 (graphique du haut à gauche)] et de 3.1% [figure 4.6 (graphique du haut à droite)] sont trouvées pour le ratio c/a et pour les coordonnées relatives de l'atome I respectivement. Encore une fois, l'accord avec l'expérience est excellent. Pour la phase γ , nous obtenons une erreur de 6.3% sur le volume, ce qui correspond à des erreurs de 3.7%, 1.1% et 1.7% sur les paramètres de maille a , b et c respectivement. Concernant les paramètres internes, nous trouvons des erreurs variant entre 1.3% et 8.4% [figure 4.6 (graphiques du bas)]. L'accord avec l'expérience est ici moins bon. À noter toutefois que cette phase nous intéresse peu puisque la forme de l'octaèdre n'est pas conservée, et elle

ne correspond pas aux structures que nous voulons étudier. Le seul but de présenter ces résultats est de montrer l'accord avec l'expérience.

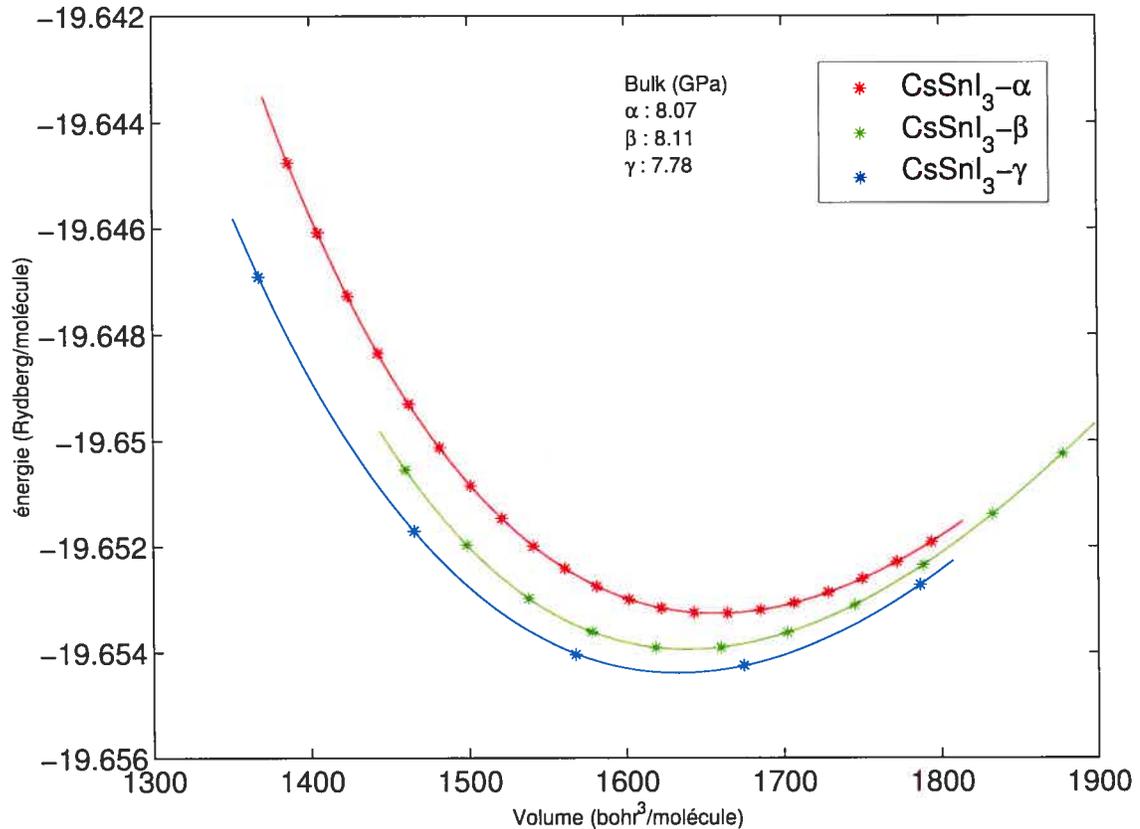


FIG. 4.5: Énergie en fonction du volume pour les trois phases du CsSnI₃. Les points représentent les calculs *ab initio* et les lignes pleines représentent les courbes de l'équation d'état de Murnaghan ajustées aux points. Le module de compression des trois phases est également indiqué.

Pour calculer l'erreur numérique sur le volume, considérons l'équation d'état de Murnaghan sous la forme suivante :

$$E = a + bV + cV^{-d}. \quad (4.3)$$

Comme nous nous intéressons au volume qui minimise l'énergie, nous devons calculer $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$ afin d'exprimer le volume V_0 en fonction des paramètres b , c et d :

$$V_0 = \left(\frac{b}{cd} \right)^{\frac{-1}{d+1}}. \quad (4.4)$$

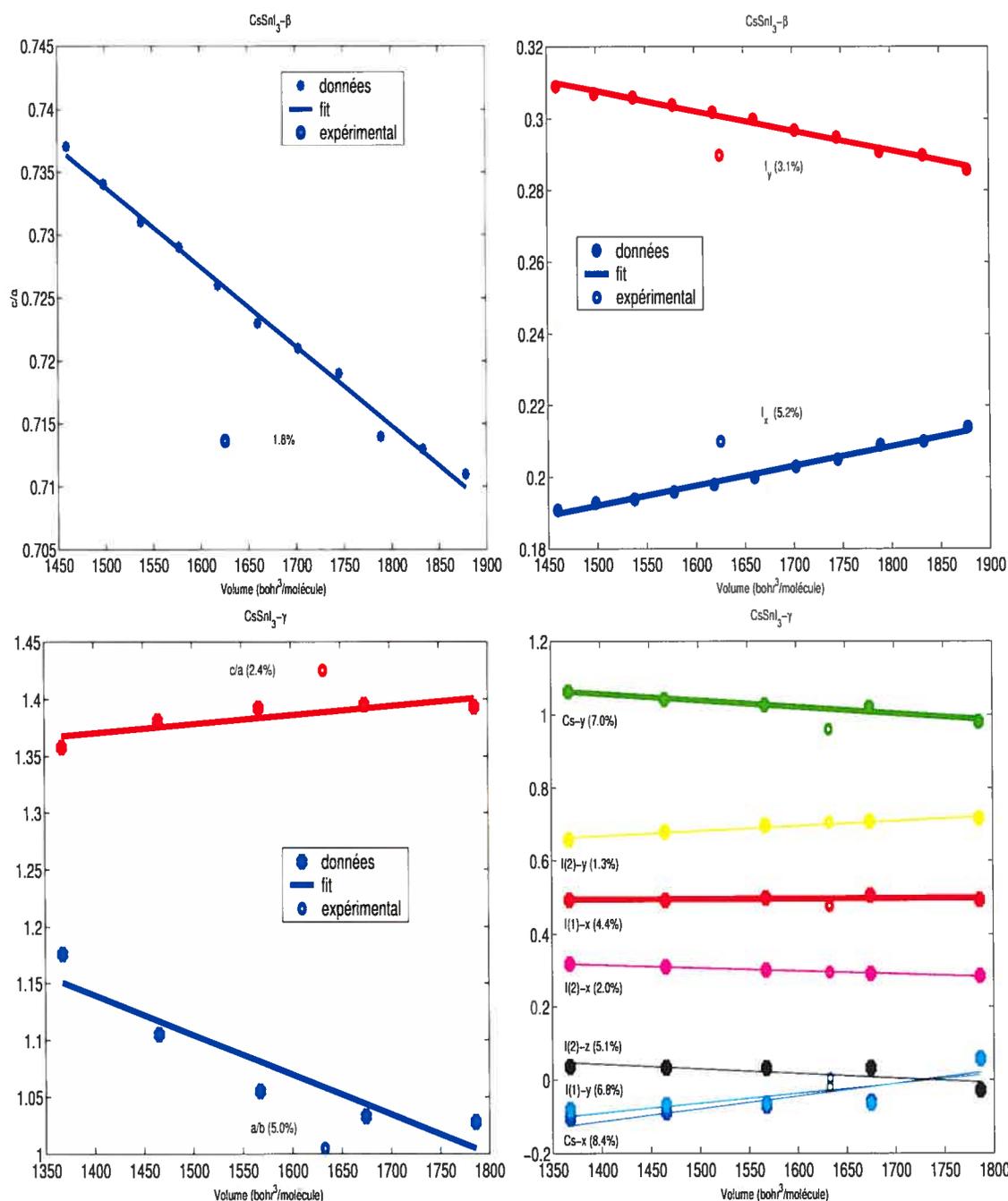


FIG. 4.6: Paramètres internes du $\text{CsSnI}_3\text{-}\beta$ (les deux graphiques du haut) et du $\text{CsSnI}_3\text{-}\gamma$ (les deux graphiques du bas). Le graphique du haut à gauche représente le ratio c/a expérimental et théorique en fonction du volume. Le graphique du haut à droite représente les coordonnées atomiques expérimentales et théoriques en fonction du volume. Le graphique du bas à gauche représente les ratios a/b et c/a expérimentaux et théoriques en fonction du volume. Le graphique du bas à droite représente les coordonnées atomiques expérimentales et théoriques en fonction du volume.

TAB. 4.3: Paramètres de maille expérimentaux et théoriques pour les trois phases connues du pérovskite CsSnI₃.

	lattice(exp) (Å) [28]	lattice(theo) (Å)	V_{exp} (Å ³ /mol)	V_{th} (Å ³ /mol)
α	a = 6.219(2)	a = 6.257 (+0.6%)	240.5	245.0 (+1.8%)
β	a = 8.772(2) c = 6.261(2)	a = 8.710 (-0.7%) c = 6.324 (+1.0%)	240.9	239.9 (-0.4%)
γ	a = 8.688(1) b = 8.643(1) c = 12.378(1)	a = 9.026 (+3.7%) b = 8.735 (+1.1%) c = 12.588 (+1.7%)	232.4	248.1 (+6.3%)

TAB. 4.4: Paramètres de l'équation d'état de Murnaghan pour la phase α .

paramètre	valeur	erreur
a	-7.913343	3.959918×10^{-5}
b	0.000122	9.317496×10^{-8}
c	7555915	32545.33
d	-3.497639	0.000835

Nous recherchons l'erreur numérique sur le volume, ce qui revient à évaluer la relation suivante :

$$\Delta V_0 = \left(\left(\frac{\partial V_0}{\partial b} \Delta b \right)^2 + \left(\frac{\partial V_0}{\partial c} \Delta c \right)^2 + \left(\frac{\partial V_0}{\partial d} \Delta d \right)^2 \right)^{1/2}. \quad (4.5)$$

Les paramètres a , b , c et d sont ajustés aux points (V_i, E_i) à l'aide d'un programme appelé murna. Les erreurs sur ces paramètres, Δb , Δc et Δd , sont évalués à partir des χ^2 . Le calcul a été fait pour la phase α et les valeurs des paramètres sont présentés au tableau 4.4. L'erreur numérique du volume pour la phase α est donc de 0.14%. Le volume qui minimise l'énergie est donc très précis. Nous n'avons pas fait le calcul pour les phases β et γ , mais on peut deviner que l'erreur sera plus grande puisque nous avons moins de points pour évaluer l'équation d'état de Murnaghan.

Une autre quantité calculable à partir de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume est le module de compression, défini par :

$$B = -V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}. \quad (4.6)$$

Aucune donnée expérimentale sur les modules de compressions n'est disponible pour le pérovskite CsSnI₃. La figure 4.5 nous montre que les trois phases ont des modules de compressions similaires autour de 8 GPa.

Nous avons mentionné qu'un calcul basé sur la DFT est similaire à un calcul 0 K, c'est-à-dire basé sur l'approximation de Born-Oppenheimer. De plus, les transitions de phases du pérovskite CsSnI₃ dépendent de la température comme il est montré à la figure 4.4, $T_\gamma \leq T_\beta \leq T_\alpha$. Puisque nous calculons seulement l'énergie totale et non pas l'énergie libre qui inclurait les effets entropiques, on s'attend à ce que l'énergie minimale de la phase γ soit la plus petite, suivi de la phase β et de la phase α respectivement. C'est ce que nous observons à la figure 4.5. La courbe de la phase γ est la plus basse en énergie suivie de la courbe représentant la phase β . La courbe de la phase α est la plus haute en énergie comme prévue par l'expérience. Nos calculs *ab initio* représentent donc correctement l'ordre d'apposition des phases du CsSnI₃.

Nous avons montré que nos calculs des paramètres de maille et des paramètres internes concordent bien avec l'expérience. Du point de vue qualitatif, le module de compression est presque le même pour les trois phases, tel que prévu. De plus, l'ordre des phases en fonction de la température est respecté. Nos calculs *ab initio* sont donc consistants avec l'expérience. Dans la prochaine section nous allons effectuer une étude plus approfondie de la transition de phase entre les phases α et β .

4.5.1.2 Structure de bande des phonons et transition de phase

La figure 4.5 montre que la phase γ est énergétiquement favorable aux phases β et α , et la phase β est quant à elle énergétiquement favorable à la phase α . À température nulle, les phases α et β devraient être instable dans un calcul de la

DF'T, c'est-à-dire que la structure de phonons de ces structures devrait montrer la présence de phonons mous. Pour un calcul effectué avec Abinit, cette instabilité, s'il y en a une, va être représentée par un ω^2 négatif correspondant à des fréquences imaginaires (représenté par des fréquences négatives) et à des énergies négatives sur la structure de bande des phonons. Physiquement, cela implique l'absence de force de rappel sur les atomes en mouvements, laissant ainsi la liberté aux atomes de se déplacer vers une configuration atomique de plus basse énergie.

La structure de bande des phonons de la phase α est présentée à la figure 4.7. Des modes de fréquences négatives sont observés. Les minimums de ces fréquences négatives sont observés aux points \mathbf{q} de hautes symétries \mathbf{M} ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$) et \mathbf{R} ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) dans la première zone de Brillouin d'une structure cubique. Les fréquences négatives au point \mathbf{R} sont triplement dégénérées et aucune dégénérescence n'est observée au point \mathbf{M} . La prochaine étape est de déterminer les vecteurs de déplacement associés à ces fréquences négatives dans le but de comprendre comment se transforme la structure cubique.

Débutant avec le point \mathbf{M} , la figure 4.8 montre le déplacement résultant des atomes. Seuls les atomes d'iode sont impliqués dans l'instabilité. Ils subissent une rotation dans le plan xy autour de l'atome d'étain. La rigidité de l'octaèdre est de plus conservée. D'un point de vue différent, l'octaèdre SnI_6 peut être considéré comme un objet qui subit une rotation dans le plan xy . À cause de la structure cristalline, les octaèdres dans le plan xy qui sont voisins d'un octaèdre donné tournent dans le sens opposé. Les octaèdres voisins selon la direction z tournent dans la même direction. Ce mode correspond aux déplacements des atomes vers la phase β , qui elle est favorisée énergétiquement par rapport à la phase α à température nulle. Donc, encore une fois nos calculs théoriques nous donnent une bonne représentation qualitative de l'expérience. Nous pouvons donc prédire la transition de phase α vers la phase β .

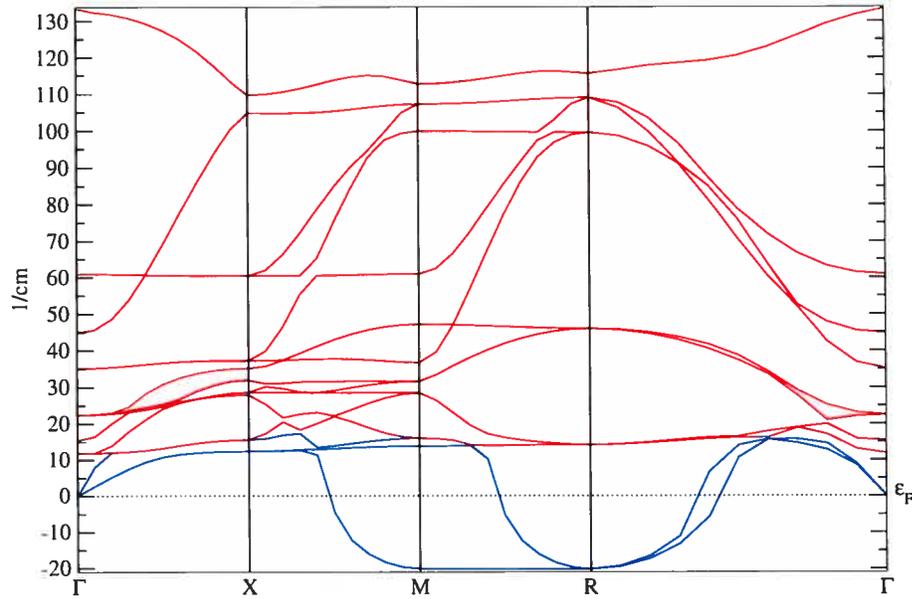
CsSnI₃ phonon(8-2) (densité 8)

FIG. 4.7: Structure de bandes des phonons pour le pérovskite CsSnI_{3-α}. Les bandes en bleu correspondent aux modes acoustiques et les bandes en rouge correspondent aux modes optiques.

Les vecteurs de déplacement des trois modes de fréquences négatives au point **R** correspondent au même vecteur de déplacement que le mode de fréquence négative au point **M**. La différence est que chaque mode correspond à un axe de rotation différent pour la rotation des octaèdres, soit dans les directions x , y et z . On remarque que la fréquence imaginaire reliant les points **M** et **R** est constante et ne subit aucun changement au niveau des modes de déplacement. Donc, le mode correspondant à la fréquence négative du point **M** est le même qu'au point **R**. Pour comprendre d'où viennent les deux autres modes au point **R**, il suffit de remarquer qu'il existe trois ensembles de points **M** non équivalents dans la première zone de Brillouin, qui sont indiqués à la figure 4.9. Les modes associés à ces trois ensembles de points **M** sont caractérisés par des vibrations dans des plans différents, soit les plans xy , xz et yz . Chaque plan de cette zone de Brillouin possède quatre points **M** équivalents. Donc, les trois fréquences négatives triplement dégénérées correspondent aux points **M** dans les plans xy , xz et yz de la première zone de Brillouin de la structure cubique. Selon la figure 4.9, les coordonnées de ces points sont données par : $\mathbf{M}=(\pm\frac{1}{2}, 0, \pm\frac{1}{2})$, $\mathbf{M}'=(0, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2})$ et $\mathbf{M}''=(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$.

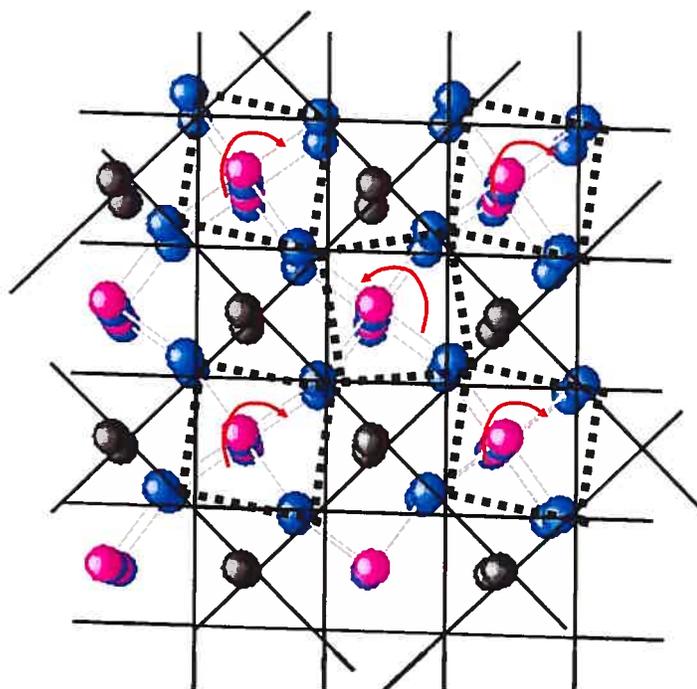


FIG. 4.8: Déplacement résultant de la fréquence négative au point \mathbf{M} de la première zone de Brillouin du pérovskite $\text{CsSnI}_3\text{-}\alpha$.

La transition entre la phase β et la phase γ est plus complexe puisque l'octaèdre n'est plus rigide dans la phase γ . Nous ne pouvons plus utiliser la rotation des octaèdres pour représenter cette transition de phase. Comme les structures qui nous intéressent comportent des octaèdres rigides, nous ne nous préoccupons pas de la phase γ dans notre analyse.

4.5.1.3 Structures de bande

Les structures de bande sont calculées à partir des structures relaxées de chacune des phases. Les structures de bande pour les trois phases du CsSnI_3 sont présentées aux figures 4.10 et 4.11. Nous obtenons des bandes interdites directes de 0.434 eV, 0.600 eV et 0.885 eV pour les phases α , β et γ respectivement. Donc, lorsque la symétrie du CsSnI_3 diminue, la bande interdite devient plus grande. Dans le cas de la phase α , la bande interdite est au point \mathbf{R} de la première zone de Brillouin. Les premiers niveaux de conduction sont triplement dégénérés tandis que la dernière bande de valence est un singulet. Pour la phase β , la bande interdite est au point \mathbf{Z} $(0, 0, \frac{1}{2})$

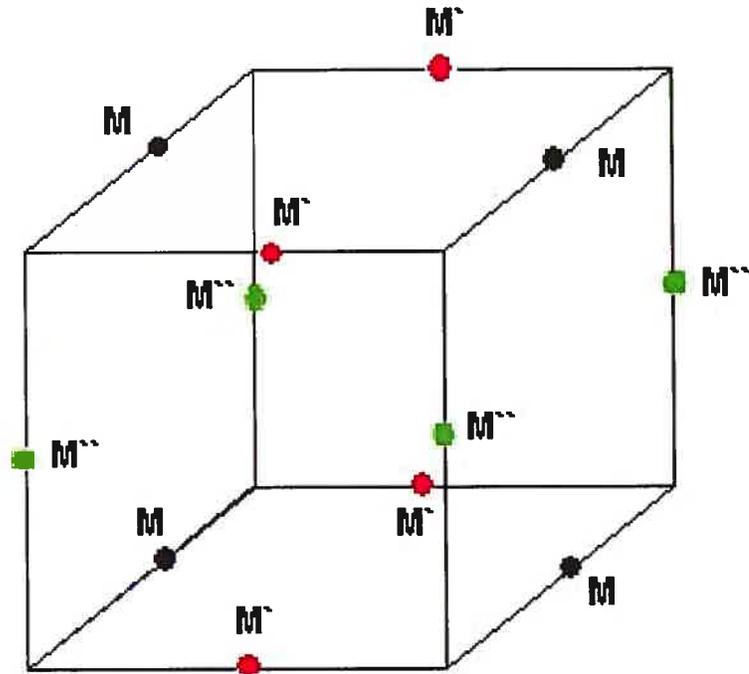


FIG. 4.9: Représentation des trois points M non équivalents de la première zone de Brillouin du pérovskite $\text{CsSnI}_3\text{-}\alpha$.

de la première zone de Brillouin de la structure tétragonale. Ce point est équivalent au point \mathbf{R} de la première zone de Brillouin de la structure cubique, c'est-à-dire celui de la phase α . Puisque la symétrie de la phase β est réduite, le triplet observé dans le premier niveau de conduction au point \mathbf{R} de la phase α se sépare en un doublet et un singulet au point \mathbf{Z} de la phase β . Finalement, nous observons une bande interdite au point Γ de la première zone de Brillouin de la structure orthorhombique, c'est-à-dire la phase γ . La symétrie de cette phase est davantage réduite de sorte que les trois premières bandes de conduction sont maintenant toutes non dégénérées.

Comme une structure de bande est simplement l'énergie en fonction de \mathbf{k} , nous serons en mesure de calculer la masse effective des trous à partir de celle-ci en utilisant la relation (4.2).

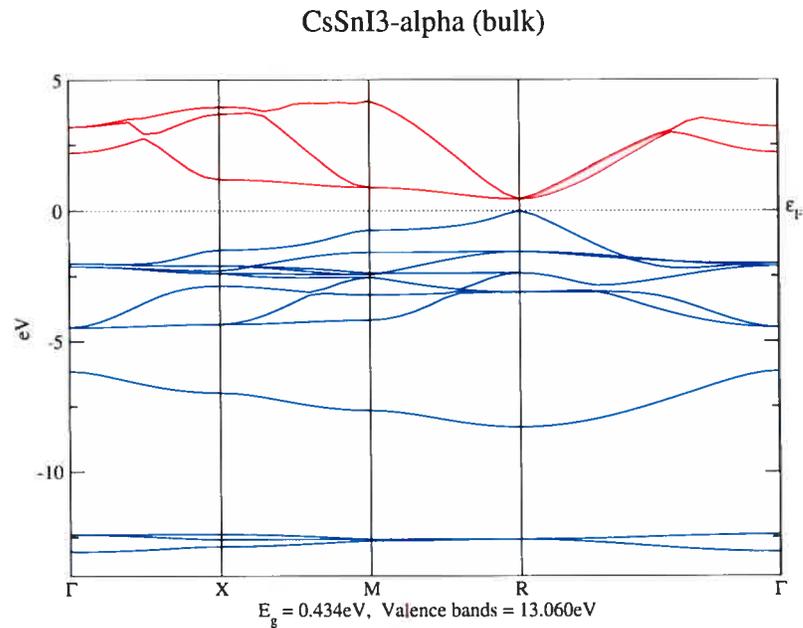


FIG. 4.10: Structure de bande pour le CsSnI₃- α . Le graphique est la structure relaxée de la phase α où la bande interdite est de 0.434 eV.

4.5.1.4 Masse effective

Les masses effectives des trous des trois phases du pérovskite CsSnI₃ ont été calculées à partir des structures de bandes des figures 4.10 et 4.11 au point de l'espace réciproque où se trouve le minimum de la bande interdite. La masse effective est inversement proportionnelle à la courbure de l'énergie en fonction de \mathbf{k} comme le montre la relation (4.2). Toutefois, elle est valide pour une courbe en une dimension. Afin de traiter la situation en trois dimensions, nous devons calculer la masse effective dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Il suffit de prendre quelques points \mathbf{k} près de la bande interdite dans la direction désirée et d'ajuster une équation quadratique en utilisant l'approximation de Chebyshev afin de déterminer la courbure. Nous pouvons par la suite prendre la moyenne de ces masses effectives en une dimension pour déterminer la masse effective moyenne des trous du composé.

Les masses effectives moyennes pour les structures volumiques du CsSnI₃ sont présentées au tableau 4.5. Nous pouvons voir que lorsque la symétrie de la structure diminue, la masse effective des trous devient plus grande. La masse effective moyenne

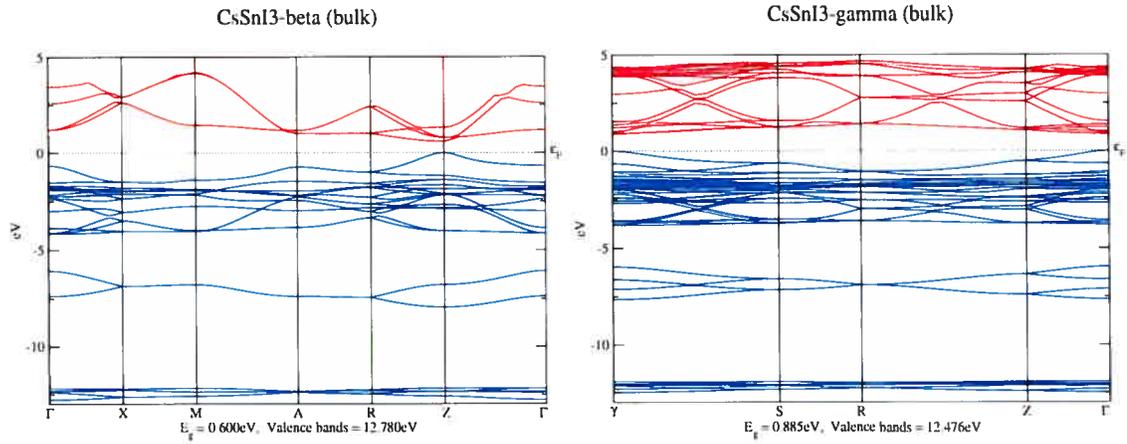


FIG. 4.11: Structures de bande pour les phases β et γ du CsSnI_3 . Le graphique de gauche représente la structure relaxée de la phase β où la bande interdite est de 0.600 eV. Le graphique de droite représente la structure relaxée de la phase γ où la bande interdite est de 0.885 eV.

TAB. 4.5: Masses effectives moyennes pour les structures volumiques du CsSnI_3 .

Phase	$\bar{m}^*(m_e)$
α	0.0450
β	0.0831
γ	0.1017

pour la phase α est plus petite que celle de la phase β par un facteur de près de deux. À son tour, la masse effective de la phase β est un peu plus petite que celle de la phase γ . Nous avons donc une indication montrant comment la symétrie du pérovskite influence la masse effective des trous. Dans la section suivante, nous présenterons les résultats pour les structures en couches.

4.5.2 CsSnI_3 à couches

4.5.2.1 Structures en couches

Dans cette section nous ne considérerons que les phases α et β . Comme les calculs effectués avec le code ABINIT sont basés sur la périodicité du réseau, nous devons inclure un vide suffisamment large entre les couches voisines afin d'éliminer toutes interactions entre elles. Le but est d'être en mesure de déterminer l'influence du

nombre de couches sur la masse effective. Les structures en couches que nous allons étudier ont l'aspect illustré à la figure 4.12. Nous étudierons les cas suivants : 1 à 4 couches pour la phase α et 1 et 2 couches pour la phase β . À noter que la structure volumique correspond à une infinité de couches. Dans le cas d'une infinité de couches, la figure 4.12 peut être interprétée comme plusieurs structures volumiques séparées par un vide, dû au caractère périodique des méthodes de calculs utilisées. Dans la section suivante, nous présenterons les structures de bande associées à ces systèmes en couches, ce qui nous permettra de calculer les bandes interdites et les masses effectives.

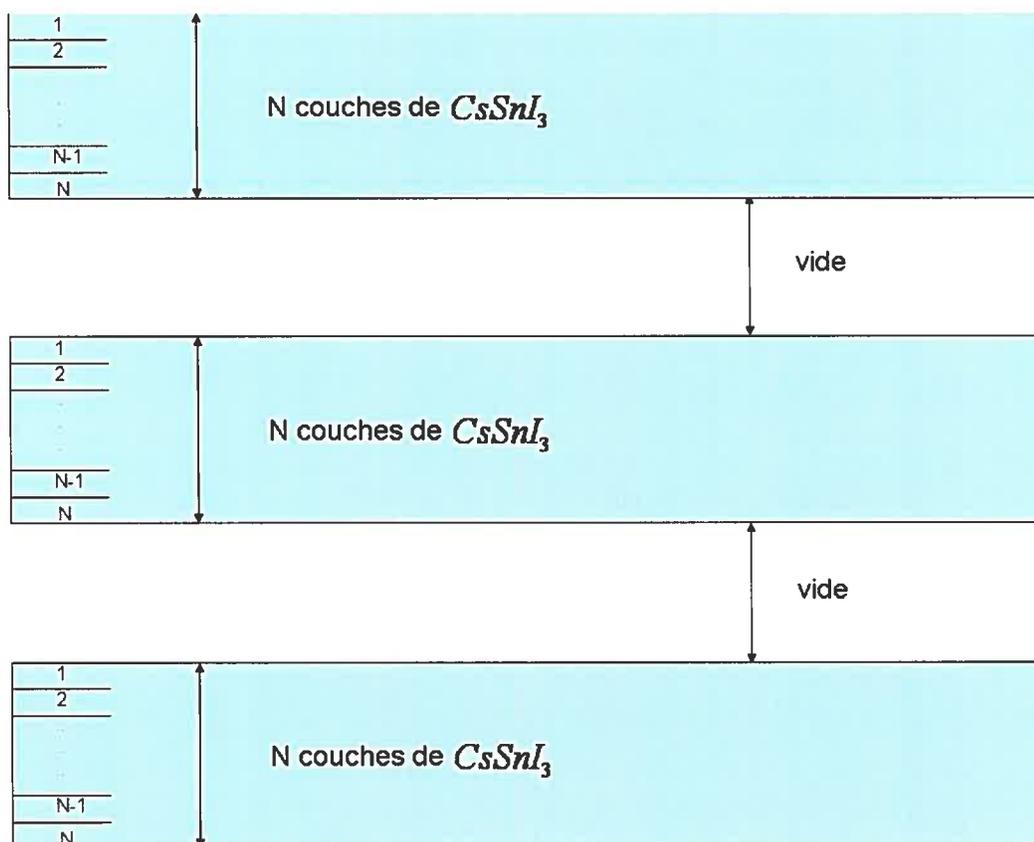


FIG. 4.12: Illustration des structures en couches.

4.5.2.2 Structures de bande et masses effectives

Les structures de bande des systèmes en couches pour les phases α et β sont présentées aux figures 4.13 (1 à 4 couches) et 4.14 (1 et 2 couches). Comme il y a du vide entre les couches, nous n'observons pratiquement aucune dispersion dans la

direction z , qui est perpendiculaire au plan des couches. Nous observons des bandes interdites directes le long du segment $\mathbf{M-R}$ pour les structures cubiques et des bandes interdites directes le long du segment $\mathbf{Z-\Gamma}$ pour les structures tétraogonales. Les bandes interdites des deux phases en fonction du nombre de couches sont présentées au tableau 4.6. On remarque dans les deux cas une augmentation de la bande interdite lorsqu'on réduit le nombre de couches. La bande interdite de la structure ayant une couche est environ deux fois plus grandes que celui de la structure volumique, et ce, pour les deux phases. Cela montre donc une différence importante au niveau des propriétés électroniques entre les structures volumiques et les structures en couches.

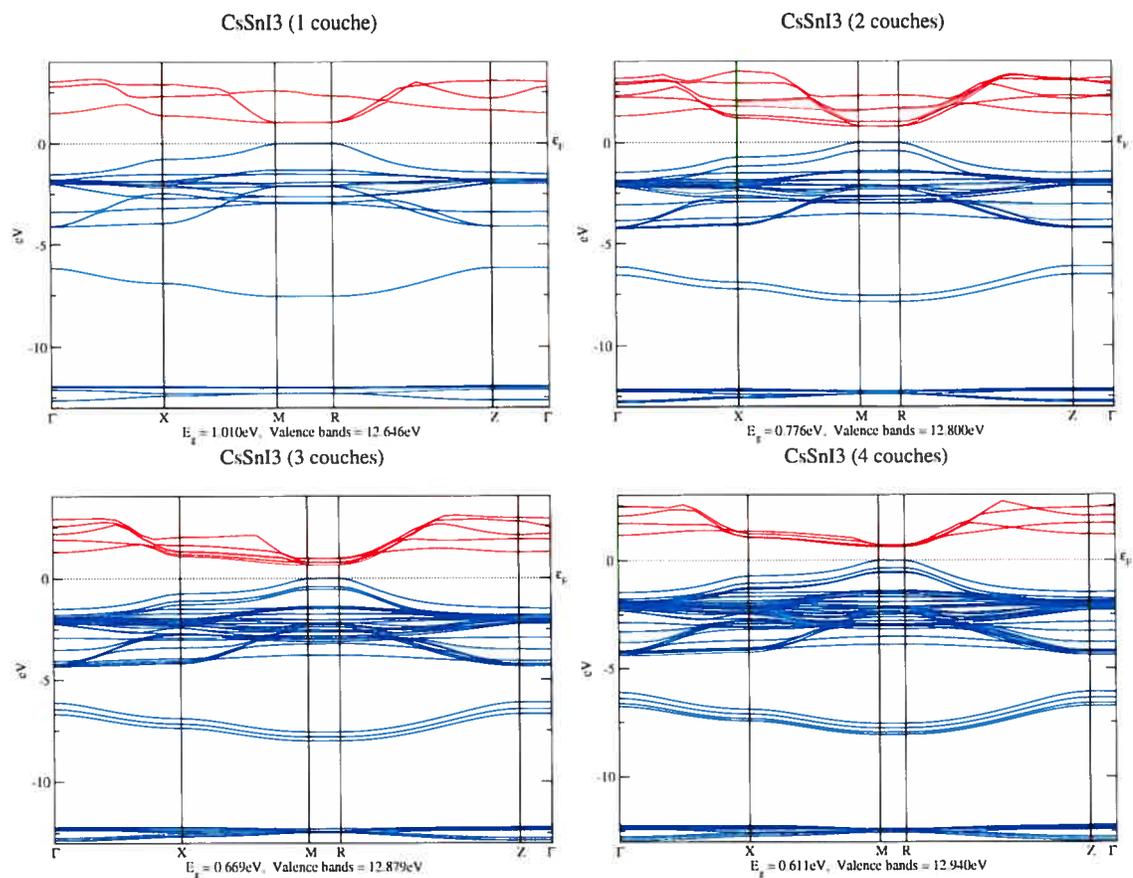


FIG. 4.13: Structures de bande pour les structures à couches du $\text{CsSnI}_3\text{-}\alpha$. Nous obtenons des bandes interdites de 1.010 eV, 0.776 eV, 0.669 eV et 0.611 eV pour 1 à 4 couches respectivement.

Les calculs de masse effective des structures en couches ont été effectués de la même façon que pour les structures volumiques. Comme il n'y a pratiquement au-

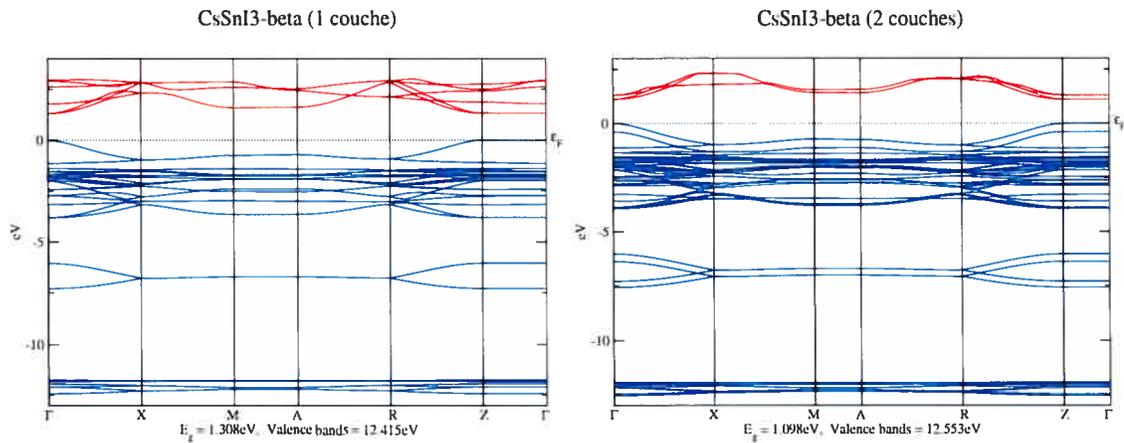


FIG. 4.14: Structures de bande pour les structures à couches de $\text{CsSnI}_3\text{-}\beta$. Nous obtenons des bandes interdites de 1.308 eV et 1.098 eV pour 1 à 2 couches respectivement.

TAB. 4.6: Bandes interdites pour les structures en couches pour les phases α et β en fonction du nombre de couches.

Nombre de couches	E_g (eV) (phase α)	E_g (eV) (phase β)
1	1.010	1.308
2	0.776	1.098
3	0.669	-
4	0.611	-
∞	0.462	0.641

cune dispersion dans la direction perpendiculaire au plan des couches, seules les directions dans le plan des couches seront considérées dans le calcul des masses effectives. Cela revient à dire que le transport des porteurs a lieu dans le plan des structures en couches. Comme la masse effective est très grande dans la direction perpendiculaire au plan des couches, la mobilité des porteurs sera très petite. On cherche donc les directions de l'espace réciproque où la mobilité sera favorisée. Les calculs des masses effectives moyennes des structures en couches, à partir des structures de bande présentées aux figures 4.13 et 4.14, sont présentés au tableau 4.7. Nous observons la même tendance que dans le cas des bandes interdites, lorsqu'on réduit le nombre de couches, la masse effective augmente. Les masses effectives pour les structures en couches dans la phase α sont plus petite que celles des structures en couches dans la phase β pour un nombre égal de couches.

TAB. 4.7: Masses effectives pour les structures en couches pour les phases α et β en fonction du nombre de couches.

Nombre de couches	$\bar{m}^*(m_e)$ (phase α)	$\bar{m}^*(m_e)$ (phase β)
1	0.0976	0.1488
2	0.0761	0.1296
3	0.0679	-
4	0.0622	-
∞	0.0450	0.0831

À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que plus grande est la symétrie du pérovskite CsSnI_3 , plus petite sera la masse effective. De plus, les structures volumiques ont une plus petite masse effective que les structures en couches. À la section suivante nous présenterons les résultats du composé hybride organique-inorganique et du Cs_2SnI_4 .

4.5.3 Matériaux hybrides

4.5.3.1 Structures hybrides

Nous présenterons le calcul de deux structures hybrides : le composé hybride organique-inorganique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ et cette même structure hybride, sans la partie organique, le Cs_2SnI_4 . L'idée est d'être en mesure d'observer l'effet de la partie organique sur la masse effective. Toutefois, aucune référence sur les coordonnées atomiques du composé hybride organique-inorganique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ n'est disponible. Par contre, les coordonnées atomiques du $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ sont données dans [30]. La seule différence est au niveau de la partie inorganique, où le SnI_4 est remplacé par le PbCl_4 . Les deux composés hybrides sont représentés par le même groupe de symétrie, où seuls les paramètres de mailles diffèrent. Nous avons donc simplement remplacé la partie inorganique PbCl_4 par le SnI_4 pour ensuite relaxer le composé hybride. Afin de vérifier la validité de la relaxation, nous avons comparé les longueurs des liens atomiques des atomes de la partie inorganique avec celles des structures volumiques. Un bon accord a été observé, ce qui nous laisse

croire que la structure du composé hybride organique-inorganique est réaliste. Pour ce qui est du composé hybride sans la partie organique, nous avons simplement remplacé la chaîne organique en plaçant l'atome de césium à la position de l'azote appartenant à la chaîne organique.

4.5.3.2 Bandes interdites et masses effectives

La structure de bande du Cs_2SnI_4 est présentée à la figure 4.15. La bande interdite se situe au niveau du point Γ de la première zone de Brillouin. Nous obtenons une bande interdite de 1.252 eV. Pour le composé hybride organique-inorganique nous avons obtenu la bande interdite en calculant les niveaux d'énergie au point Γ . La bande interdite trouvée est de 0.875 eV. Nous trouvons donc une bande interdite plus petite pour le $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ que celui du Cs_2SnI_4 .

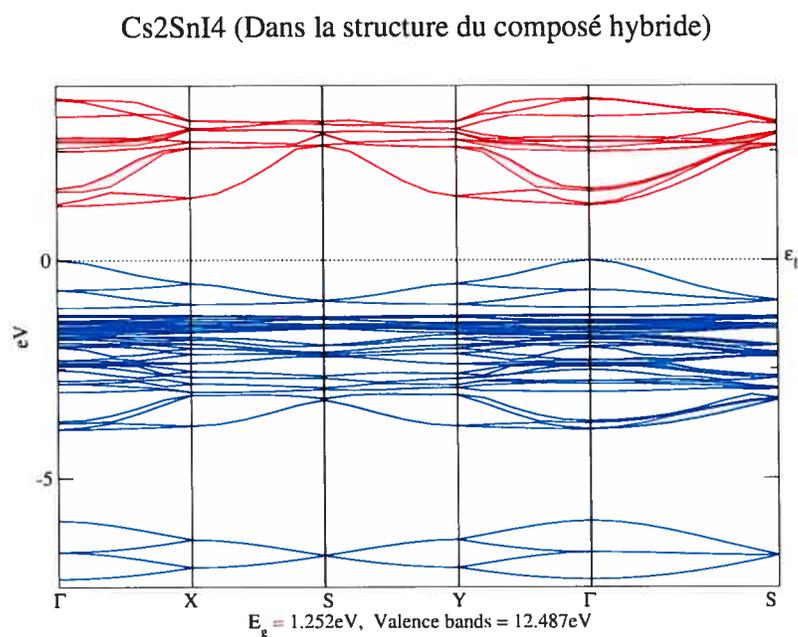


FIG. 4.15: Structures de bande pour la structure hybride Cs_2SnI_4 . Nous obtenons une bande interdite de 1.252 eV.

Pour calculer la masse effective moyenne du composé hybride organique-inorganique, nous avons calculé quelques points \mathbf{k} autour du point Γ dans les directions de haute symétrie. Pour ce qui est du calcul de la masse effective moyenne du composé hybride sans la partie organique, correspondant maintenant à une structure à

TAB. 4.8: Masses effectives pour les structures hybrides avec et sans la partie organique.

	$\bar{m}^*(m_e)$
Cs_2SnI_4	0.1344
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$	0.0882

une couche, nous avons utilisé la même procédure que dans le cas des structures en couches. Les résultats des masses effectives moyennes sont présentés au tableau 4.8. Nous pouvons voir que la masse effective moyenne du Cs_2SnI_4 est beaucoup plus élevée que celle du $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$. Ce résultat concorde avec les bandes interdites calculées pour ces deux composés. Toutefois, nous nous attendions à des masses effectives moyennes similaires dans l'éventualité où la partie organique ne joue pas un rôle direct sur les propriétés électriques. Nous pouvons remarquer une similitude de ces deux masses effectives moyennes avec celles de la structure volumique et de la structure à une couche de la phase β . En effet si on compare la structure à une couche de la phase β avec le Cs_2SnI_4 , nous trouvons des masses effectives moyennes similaires, c'est-à-dire $0.1488 m_e$ et $0.1344 m_e$. Dans l'autre cas, si nous comparons la structure volumique de la phase β avec le $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$, nous trouvons des masses effectives moyennes similaires de $0.0831 m_e$ et $0.0882 m_e$ respectivement. Dans tous les cas, la masse effective suit la même tendance que la valeur de la bande interdite, et cela concorde avec les masses effectives calculées pour les deux structures hybrides (avec et sans la partie organique).

Maintenant que nous avons présenté les calculs de masses effectives moyennes de tous les composés, nous serons en mesure, dans la prochaine section, d'établir des comparaisons de mobilité entre eux. Nous chercherons entre autres à établir la relation entre la mobilité du pérovskite volumique cubique et la mobilité du composé hybride organique-inorganique.

TAB. 4.9: Symboles des différentes structures calculées.

Symbole	Structure
α	Cubique
β	Tétragonale
OI	Hybride organique-inorganique (triclinique)
I	Hybride sans partie organique (triclinique)
S_α^n	Cubique ayant n couches
S_β^n	Tétragonale ayant n couches
S_{OI}^∞	Hybride organique-inorganique (triclinique)
S_I^1	Hybride sans partie organique (triclinique)

4.5.4 Mobilité

Nous voulons établir des comparaisons entre les mobilités des porteurs des pérovskites afin d'observer l'influence des structures atomiques sur celles-ci. Pour ce faire, nous allons redéfinir la mobilité sous la forme suivante :

$$\mu_\lambda^n = \frac{e\tau_\lambda^n}{m_\lambda^{*(n)}}, \quad (4.7)$$

où l'indice du haut, n , est le nombre de couches (∞ est équivalent au cristal volumique) et l'indice du bas, λ , définit la structure du cristal. Les différents symboles que prend λ sont présentés au tableau 4.9. Nous utiliserons la notation S_λ^n dans les prochains paragraphes afin d'identifier les structures des pérovskites étudiés (qui sont définies au tableau 4.9). À noter que le composé hybride organique-inorganique est considéré comme une structure volumique et le composé hybride sans la partie organique est considéré comme une structure ayant une couche.

À l'aide des masses effectives calculées à la section précédente (tableaux 4.5, 4.7 et 4.8) nous pouvons établir des comparaisons entre elles suivant l'expression suivante :

$$\overline{m}_\lambda^{*(n)} = a_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n} \overline{m}_\omega^{*(m)}, \quad (4.8)$$

TAB. 4.10: Rapport des masses effectives $a_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$ et rapport des mobilités $R_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$.

				$\frac{\tau_{\lambda}^n}{\tau_{\omega}^m}$	$R_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$	
Experimental	-	-	$R_{CH_3NH_3SnI_3 \rightarrow OI}^{\infty}$	0.012	-	
Théorique	$a_{\alpha \rightarrow \beta}^{\infty}$	1.847	$R_{\alpha \rightarrow \beta}^{\infty}$	$(0.541) \left(\frac{\tau_{\beta}^{\infty}}{\tau_{\alpha}^{\infty}} \right)$	< 1	< 1
	$a_{\alpha}^{\infty \rightarrow 1}$	2.169	$R_{\alpha}^{\infty \rightarrow 1}$	$(0.461) \left(\frac{\tau_{\alpha}^1}{\tau_{\alpha}^{\infty}} \right)$	< 1	< 1
	$a_{\beta}^{\infty \rightarrow 1}$	1.791	$R_{\beta}^{\infty \rightarrow 1}$	$(0.558) \left(\frac{\tau_{\beta}^1}{\tau_{\beta}^{\infty}} \right)$	< 1	< 1
	$a_{\alpha \rightarrow \beta}^1$	1.525	$R_{\alpha \rightarrow \beta}^1$	$(0.656) \left(\frac{\tau_{\beta}^1}{\tau_{\alpha}^1} \right)$	< 1	< 1
	$a_{\beta \rightarrow I}^1$	0.903	$R_{\beta \rightarrow I}^1$	$(1.107) \left(\frac{\tau_I^1}{\tau_{\beta}^1} \right)$	< 1	-
	$a_{I \rightarrow OI}^1$	0.656	$R_{I \rightarrow OI}^1$	$(1.524) \left(\frac{\tau_{OI}^{\infty}}{\tau_I^1} \right)$	> 1	> 1
	$a_{\alpha \rightarrow \beta}^{\infty \rightarrow 1}$	3.307	$R_{\alpha \rightarrow \beta}^{\infty \rightarrow 1}$	$(0.302) \left(\frac{\tau_{\beta}^1}{\tau_{\alpha}^{\infty}} \right)$	< 1	< 1
	$a_{\alpha \rightarrow I}^{\infty \rightarrow 1}$	2.987	$R_{\alpha \rightarrow I}^{\infty \rightarrow 1}$	$(0.335) \left(\frac{\tau_I^1}{\tau_{\alpha}^{\infty}} \right)$	< 1	< 1
	$a_{\alpha \rightarrow OI}^{\infty}$	1.960	$R_{\alpha \rightarrow OI}^{\infty}$	$(0.510) \left(\frac{\tau_{OI}^{\infty}}{\tau_{\alpha}^{\infty}} \right)$	< 1	< 1

où $a_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$ est une constante qui est définie par le rapport des masses effectives. En utilisant les équations 4.7 et 4.8, nous pouvons définir le rapport entre la mobilité de deux structures différentes comme suit :

$$R_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n} = \frac{\mu_{\lambda}^n}{\mu_{\omega}^m} = \frac{1}{a_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}} \left(\frac{\tau_{\lambda}^n}{\tau_{\omega}^m} \right). \quad (4.9)$$

La valeur de R déterminera donc quelle structure possède la meilleure mobilité. Pour $R < 1$, la structure S_{ω}^m aura une plus grande mobilité et pour $R > 1$, la structure S_{λ}^n aura une plus grande mobilité. Les deux quantités qui nous intéressent sont le rapport des masses effectives $a_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$ et le rapport des temps de relaxation. Toutefois, le rapport des temps de relaxation τ demeure une inconnue dans notre problème. Nous présenterons plus loin des arguments afin de déterminer la tendance du rapport des temps de relaxation. Les résultats de nos calculs pour la constante $a_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$ et le rapport des mobilités $R_{\omega \rightarrow \lambda}^{m \rightarrow n}$ sont présentés au tableau 4.10 aux colonnes deux et trois suivant la logique illustrée à la figure 4.3.

TAB. 4.11: Groupe de symétrie et nombre de symétries associées à chacun des groupes de symétries pour les pérovskites étudiés.

Structure	Symmétrie	nsym
S_{α}^{∞}	Pm3m	48
S_{β}^{∞}	P4/mbm	16
S_{OI}^{∞}	$P\bar{1}$	2

Dans notre analyse, nous faisons face au problème des rapports des temps de relaxation. Cette quantité nous est inconnue, mais nous savons qu'expérimentalement elle dépend de la température et de la concentration d'impuretés. Évidemment, nous n'avons pas d'impureté dans nos calculs, donc nous pouvons exclure ce facteur. Comme les composés ont tous la même composition chimique, à part le composé hybride organique-inorganique, nous allons supposer que l'influence de la température sur le temps de relaxation est le même pour chacune des structures pérovskites étudiées. Un autre facteur qui peut influencer le temps de relaxation est la symétrie de la structure. En effet, le désordre augmente les risques de collisions entre les porteurs et une structure ayant une grande symétrie réduira les chances de collisions. Nous supposons ainsi qu'une structure à grande symétrie favorisera un temps de relaxation plus grand. Donc, la symétrie des structures sera notre critère principal afin de déterminer si le rapport des temps de relaxation sera plus grand ou plus petit que un. Le tableau 4.11 présente les groupes de symétries et le nombre de symétries associées à ceux-ci pour les différentes structures étudiées. Une situation à laquelle nous sommes confrontés est le passage d'une structure volumique à une structure à couches pour une même phase. La différence est que la mobilité des porteurs va être confinée dans le plan des couches pour les structures en couches. Cela aura pour conséquence de diminuer le temps de relaxation des porteurs. Dans les paragraphes qui suivent, nous analyserons plusieurs rapports de mobilités pour quelques structures calculées.

Dans les colonnes 4 et 5 du tableau 4.10 sont présentées les tendances prédites par nos arguments sur le rapport des temps de relaxation ainsi que la tendance des rapports des mobilités. En général, la tendance observée pour l'inverse du rapport des masses effectives pour deux structures différentes est la même que leurs rapports des temps de relaxation. Ainsi, il est facile de déterminer la tendance du rapport des mobilités entre deux structures. Toutefois, trois cas du tableau 4.10 ($R_{\beta \rightarrow I}^1$, $R_{I \rightarrow OI}^{1 \rightarrow \infty}$ et $R_{\alpha \rightarrow OI}^\infty$) nécessitent quelques explications supplémentaires afin de justifier nos prédictions.

Dans le cas $R_{\beta \rightarrow I}^1$, nous arrivons à une indétermination du rapport des mobilités des porteurs puisque $\frac{1}{a_{\beta \rightarrow I}^1} > 1$ et que $\frac{\tau_I^1}{\tau_\beta^1} < 1$. Comme nous ne connaissons pas la valeur du rapport des temps de relaxation, il nous est impossible de déterminer le rapport des mobilités. De plus, le fait que $\frac{1}{a_{\beta \rightarrow I}^1} > 1$ est un peu étonnant puisque la phase β possède une symétrie plus élevée que celle du composé hybride sans partie organique. C'est le seul cas parmi tous nos calculs qui fait exception aux tendances observées pour le rapport des masses effectives.

La tendance pour $R_{I \rightarrow OI}^{1 \rightarrow \infty}$ n'est pas nécessairement triviale à déterminer. D'abord, les deux composés ont une structure identique, avec la différence que nous remplaçons la partie organique par un atome de césium. Il se trouve que la masse effective du composé hybride organique-inorganique est plus petite que le composé hybride sans partie organique. Comme nous l'avons mentionné, le composé hybride organique-inorganique semble se comporter comme une structure volumique même si la partie inorganique est disposée sous forme de couche. Toutefois, le composé hybride organique-inorganique à une composition chimique différente des autres pérovskites étudiés. Comme la mobilité des porteurs se situe surtout dans le plan des couches inorganiques, la présence des chaînes organiques entre les couches inorganiques ne devrait pas affecter la mobilité de façon importante. Donc, notre argument principal afin de déterminer la tendance des rapports des temps de relaxation est le comportement volumique du composé hybride organique-inorganique, qui est favorable à des temps de relaxation plus grands qu'une structure en couches.

Le dernier cas qui nous intéresse et qui constitue le résultat le plus important de notre étude est le rapport des mobilités entre la phase α de la structure volumique avec le composé hybride organique-inorganique $R_{\alpha \rightarrow OI}^{\infty}$. Comme la composition chimique différente du composé hybride organique-inorganique ne joue pas un rôle important sur le temps de relaxation, l'argumentation de la symétrie est suffisante afin de déterminer la tendance du rapport des temps de relaxation, et par conséquent le rapport des mobilités. Nous trouvons donc que $R_{\alpha \rightarrow OI}^{\infty} < 1$, ce qui concorde avec la tendance observée expérimentalement $R_{CH_3NH_3SnI_3 \rightarrow OI}^{\infty} = 0.012 < 1$. Selon nos calculs, le rapport des temps de relaxation $\tau_{OI}^{\infty} / \tau_{CH_3NH_3SnI_3}^{\infty}$ aurait pour valeur 0.024 si nous comparons avec le rapport expérimental. Cela correspond à un temps de relaxation de 40 fois plus élevé pour la structure volumique dans la phase α . Toutefois, il est difficile d'établir une véritable comparaison puisque nous avons la molécule CH_3NH_3 comme cation au lieu du césium, ce qui peut influencer la valeur du résultat. Toutefois, notre étude représente bien les tendances.

4.6 Conclusion

Les propriétés électroniques et structurales des pérovskites et du composé hybride organique-inorganique ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité comme méthode de premier principe. Une base d'ondes planes a été utilisée pour représenter les fonctions d'ondes, à l'aide de la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA de PBE. Nous avons également utilisé des pseudopotentiels afin de reproduire les électrons de coeurs.

Nos calculs des paramètres de maille et des tendances structurales observées en fonction de la température pour les différentes phases du pérovskite volumique $CsSnI_3$ concordent bien avec les données expérimentales disponibles. Notre étude des propriétés électroniques a montré que la masse effective des trous augmentait lorsque nous diminuons la symétrie du pérovskite et lorsque nous réduisons le nombre de couches de la structure. La mobilité des trous diminue lorsque nous diminuons la symétrie et le nombre de couches de la structure pérovskite. Le seul cas

d'exception est entre la structure S_{β}^1 et S_{γ}^1 ou la tendance est inversée pour la masse effective. De plus, la chaîne organique du composé hybride organique-inorganique a pour effet de réduire la valeur de la bande interdite par rapport au composé hybride sans chaîne organique. Par conséquent, la valeur de la masse effective est plus petite pour le composé hybride organique-inorganique.

À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure qu'une haute symétrie de la structure favorisera la mobilité des porteurs. Comme la partie inorganique des matériaux hybrides adoptent une disposition en couches, plusieurs épaisseurs de couches pourraient favoriser la mobilité. Il a été présumé que la partie organique ne joue pas de rôle direct sur la mobilité des porteurs, mais a une influence sur la structure du pérovskite, qui à son tour influence la mobilité. Les recherches futures pourraient être tournées vers la synthèse de matériaux hybride avec des chaînes organiques ayant la capacité de maintenir des structures à plus haute symétrie qu'une structure triclinique comme c'est le cas pour le $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$.

CHAPITRE 5

ÉTUDE *AB INITIO* DES PHONONS OPTIQUES DES PUITES QUANTIQUES SIMPLES DE INAS/INP ULTRAMINCE

L'article publié au journal Physical Review B par A. Lanacer, J.-F. Chabot, R. Leonelli, M. Côté, D. Frankland et R. A. Masut, Raman study of optical phonons in ultrathin InAs/InP single strained quantum wells, inclut une partie de mes travaux. Ma contribution a été de faire les calculs *ab initio* des modes confinés LO des puits quantiques InAs/InP.

5.1 Introduction

Les semiconducteurs de type II-VI et III-V sont des composés intéressants pour l'étude fondamentale de phénomènes physiques et pour leurs propriétés électroniques exploitées dans de nombreuses applications. Les dispositifs optoélectroniques sont un des champs d'application des semiconducteurs. Par exemple, le puits quantique InAs/InP est utilisé comme dispositif optoélectronique pour de grandes longueurs d'onde ($\lambda = 1.3 - 1.6\mu\text{m}$) dans les fibres optiques [31]. La synthèse des puits quantiques et la détermination du nombre de monocouches de ceux-ci restent toutefois un défi. Les progrès dans les techniques de croissance épitaxiale permettent de faire croître des puits quantiques d'une épaisseur d'une monocouche [32]. La diffusion Raman permet d'étudier les propriétés phononiques de tels composés. Les modes LO d'un puits quantique sont influencés par la structure, et par conséquent permettent de déterminer le nombre de monocouches. Cela est vrai si les courbes de dispersion des phonons optiques des deux composés constituant le puits quantique ne se chevauchent pas, ce qui est le cas du puits quantique InAs/InP. Les vibrations générées dans le puits quantique ne pourront se propager au-delà de la barrière et les phonons seront confinés dans le puits. L'objet de ce chapitre est de comparer les modes LO calculés à l'aide de méthodes *ab initio* avec ceux obtenus par des études de diffusion Raman d'un simple puits quantique InAs contraint sur du InP.

Dans la section suivante, nous décrirons le modèle standard de confinement de phonons dans les puits quantiques afin de déterminer le nombre de monocouches à l'aide des modes LO du puits quantique InAs/InP. Nous présenterons ensuite les détails des calculs *ab initio* qui nous ont permis d'optimiser les structures et de calculer les phonons du puits quantique InAs/InP. Une discussion des résultats et une comparaison avec les données expérimentales suivront afin de valider les paramètres du modèle.

5.2 Théorie

La diffusion Raman avec illumination d'incidence normale permet d'observer expérimentalement les phonons optiques. Nous nous intéressons aux modes confinés LO des puits quantiques de InAs/InP. Puisque le puits quantique est composé de n monocouches de InAs, n modes confinés LO seront présents avec vecteur d'onde $q \parallel z$ ($q_z \neq 0, q_x = q_y = 0$). Les fréquences de ces modes confinés LO sont près des phonons LO du cristal volumique, de vecteurs d'onde q_m donnés par [33] :

$$q_m = \frac{\pi m}{(n + \delta)a}, \quad (5.1)$$

où m et n sont des entiers ($1 \leq m \leq n$), m étant l'ordre du mode confiné, n le nombre de monocouches, chacune ayant une épaisseur a , et δ est un paramètre ajustable représentant la pénétration de l'onde au-delà de la barrière. À titre indicatif, $\delta < 1$ correspond à une pénétration de l'onde au-delà de la barrière, c'est-à-dire que le premier atome P des couches de InP vibre aussi. Toutefois, l'onde de vibration s'atténue de façon exponentielle (voir figure 5.1). $\delta = 1$ correspond à un confinement infini, c'est-à-dire aucune vibration des atomes P n'est présente pour les modes du InAs. Il est également important de mentionner que n couches de InAs dans du InP se comporte comme $n + 1$ couches parce que les deux composés ont un atome en commun. La distance entre l'atome d'As et le premier atome P de chacun des côtés du puits quantique est de $0.5a$, d'où le comportement en $n+1$ couches. À la section suivante, nous présenterons la stratégie adoptée afin de valider ce modèle.

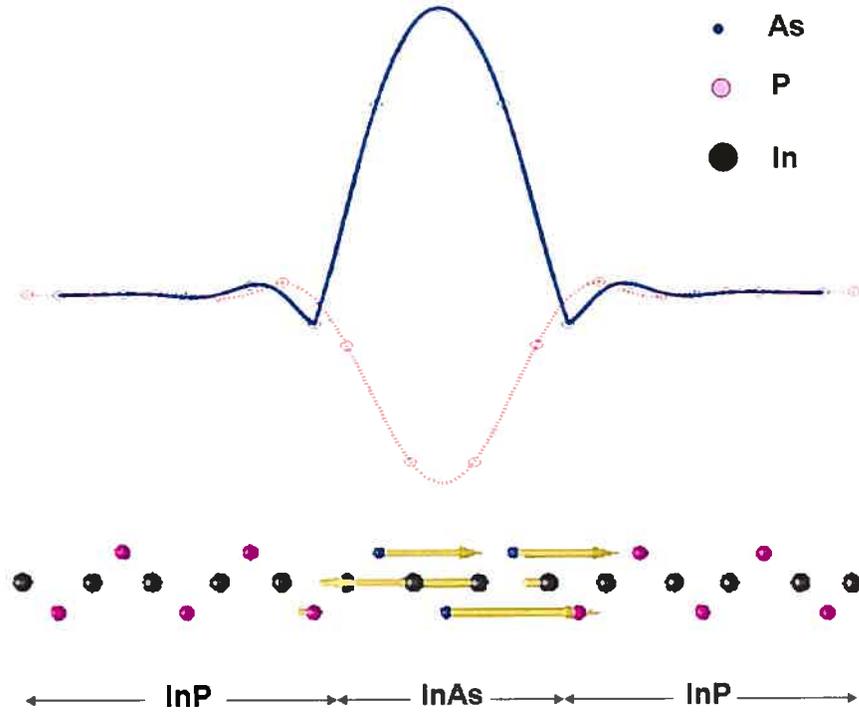


FIG. 5.1: Vecteurs de déplacement du InAs₃/InP pour le calcul théorique du mode LO d'ordre 1.

5.3 Stratégie de calcul

Notre étude consiste à comparer les tendances des phonons confinés LO du InAs/InP pour la structure relaxée (calcul théorique) et la structure avec paramètres de maille expérimentaux (calcul expérimental).

Le calcul expérimental est donc trivial à faire. Nous devons toutefois utiliser la relation de Poisson afin de déterminer le paramètre c_{InAs} dû à la contrainte appliquée par le paramètre de maille du InP. La relation de Poisson est définie par l'équation suivante :

$$c_{InAs} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} (a_{InP} - a_{InAs}) + a_{InAs}, \quad (5.2)$$

où C_{11} et C_{12} sont des constantes d'élasticité du InAs.

Le calcul théorique d'un puits quantique requiert deux étapes afin de déterminer

les phonons de la structure à relaxer. La première étape est de relaxer les paramètres de mailles du InAs (a_{InAs}) et du InP (a_{InP}). Dans un deuxième temps, afin de construire le puits quantique InAs/InP, nous devons relaxer l'axe z du InAs contraint (c_{InAs}), où les axes x et y prennent la valeur du paramètre de maille du InP.

5.4 Détails des calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* du spectre de phonons pour les structures volumiques et contraintes du InAs et du puits quantique InAs/InP ont été effectués en utilisant une méthode de premier principe basée sur la DFT. Le code Abinit a été utilisé pour calculer l'énergie de l'état fondamental et les valeurs propres des phonons avec leurs vecteurs de déplacement. La fonctionnelle d'échange et de corrélation sous l'approximation de la LDA a été utilisée. Les pseudopotentiels ont été générés suivant la méthode de Trouillier et Martins pour les atomes d'In, d'As et de P afin d'intégrer les effets des électrons de coeur. Les électrons de valence sont inclus explicitement. Les fonctions d'onde sont décrites par une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 24 Hartrees. Une grille Monkhorst-Pack décentrée de points \mathbf{k} de densité $8 \times 8 \times 8$ a été utilisée afin de garantir une convergence mieux que 0.5 mHa/atome pour l'énergie totale. Nous avons utilisé la méthode de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno pour l'optimisation des structures. Une fonction de réponse a été utilisée afin d'obtenir la structure de bande des phonons pour le composé volumique et contraint du InAs, et pour le puits quantique InAs/InP avec une grille non décentrée de points \mathbf{q} de densité $4 \times 4 \times 4$.

5.5 Résultats

5.5.1 Optimisation de structures

Le résultat pour les paramètres de maille relaxés des structures FCC InAs et InP sont présentés au tableau 5.1. Nous trouvons un bon accord avec les valeurs expérimentales, avec une erreur de 1.5% et 1.3% plus petit pour le InP et InAs respectivement, ce qui est un résultat typique pour un calcul *ab initio* effectué avec la LDA.

TABLE 5.1: Paramètres de maille calculés et expérimentaux et coefficients de Poisson pour le InAs et le InP. Les paramètres a correspondent aux composés volumiques. Le paramètre c_{InAs} correspond à la direction z du InAs contraint avec paramètre de maille a_{InP} dans le plan xy .

	a_{InAs} (\AA)	a_{InP} (\AA)	c_{InAs} (\AA)	C_{12}/C_{11}
Expérimental	6.04	5.87	6.22	0.5444
Théorique	5.96	5.78	6.16	0.5585
Différence (%)	1.3	1.5	1.0	2.5

Afin de relaxer le paramètre de maille c_{InAs} du InAs contraint, nous avons fixé le paramètre de maille pour le plan xy du InAs contraint à celui du InP. Nous trouvons que $c_{InAs}=6.16 \text{\AA}$, ce qui est un résultat cohérent, c'est-à-dire que $c_{InAs} > a_{InAs}$, puisque $a_{InP} < a_{InAs}$ pour ainsi former une structure tétragonale. À partir de ces paramètres et de l'équation (5.2), nous trouvons que $(C_{12}/C_{11})_{\text{theo}}=0.5585$, ce qui donne une erreur de 2.5% par rapport à l'expérience, $(C_{12}/C_{11})_{\text{exp}}=0.5444$, confirmant la précision de notre approche.

5.5.2 Phonons

Les structures de bande des phonons LO du InAs contraint pour les paramètres expérimentaux et théoriques sont présentées à la figure 5.2. D'abord, le fait que le mode LO expérimental soit plus bas en fréquence s'explique par le fait que les paramètres de maille expérimentaux sont plus grands que ceux calculés. De plus grands paramètres de mailles ont pour effet d'affaiblir les liens entre les atomes, ce qui a comme conséquence de baisser la fréquence des modes de vibration. Nous appliquerons le modèle (équation 5.1) sur ces courbes afin de déterminer le δ qui correspond le mieux aux modes calculés des puits quantiques InAs/InP pour différentes épaisseurs. Les modes LO des puits quantiques InAs/InP sont calculés au point Γ de la zone de Brillouin. Le nombre de couches de InAs correspond au nombre de modes LO, c'est-à-dire l'ordre, et correspond au repliement des bandes de phonons de la figure 5.2 au point Γ . Nous identifierons le mode LO à plus haute énergie par celui

Mode LO du InAs contraint

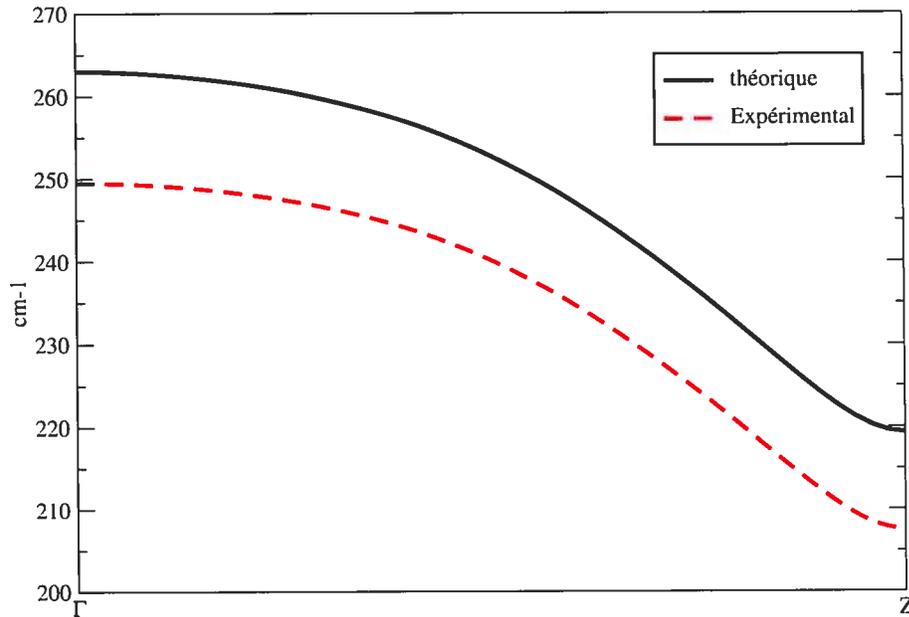


FIG. 5.2: Mode LO du InAs contraint pour les paramètres expérimentaux et théoriques.

d'ordre 1 ($m = 1$), et ainsi de suite. Les modes LO des puits quantiques InAs/InP sont présentés au tableau 5.2, sous les colonnes abinit(th) et abinit(exp). Le but est de déterminer s'il existe un δ permettant de valider le modèle avec les calculs des modes LO des puits quantiques.

Pour le cas des modes confinés LO d'un puits quantique avec aucune pénétration de l'onde, la littérature donne la valeur de δ égale à un pour les puits quantiques InAs/InP. Pour bien comprendre d'où vient la valeur de $\delta = 1$, considérons un puits quantique quelconque (YP/XAs) ayant la forme suivante : ...YPXAsXAsYP.... Nous aurions dans ce cas-ci $\delta = 0$ pour les modes confinés LO du puits quantique. Donc, le dénominateur de l'équation 5.1 aurait comme valeur $2a$, correspondant aux deux couches du XAs. Dans le cas où $X \equiv Y$, les atomes X sont alors partagés par les atomes P et As. Les atomes affectés par les modes confinés LO du puits quantique s'en trouvent élargies et le dénominateur de l'équation 5.1 sera égale à $3a$ et se comportera comme un puits quantique à trois couches, d'où $\delta = 1$. Si nous comparons le modèle pour $\delta=1$ avec les fréquences des puits quantiques, nous remarquons un bon

TAB. 5.2: Modes LO pour les puits quantiques InAs/InP et ceux obtenus à partir du modèle utilisé sur la structure de bandes du InAs contraint. Les colonnes abinit(th) et abinit(exp) représentent le calcul direct des modes LO avec Abinit en utilisant les paramètres de maille relaxés (th) et les paramètres de maille expérimentaux (exp). Les colonnes *th* et *exp* représentent les modes LO calculés à partir de l'équation 5.1 pour les paramètres de maille relaxés et les paramètres de maille expérimentaux respectivement. Les nombres entre parenthèses sont les valeurs de δ utilisées.

n,m	abinit(th)	th(1)	th(0.75)	abinit(exp)	exp(1)	exp(0.69)
1,1	248.56	252.77	248.95	235.46	240.21	235.38
2,1	258.34	258.82	257.99	244.96	245.85	244.87
2,2	238.14	242.75	238.23	225.55	230.57	224.95
3,1	260.85	260.64	260.33	247.43	247.47	247.11
3,2	250.40	252.77	251.08	237.59	240.21	238.15
3,3	232.40	236.43	232.32	220.13	224.45	219.39
4,1	262.19	261.47	261.31	-	248.18	248.00
4,2	256.01	256.84	256.10	-	244.04	243.17
4,3	244.59	247.22	245.17	-	234.89	232.39
4,4	229.24	232.32	228.76	-	220.45	216.09
5,1	262.27	261.92	261.83	-	248.57	248.47
5,2	258.35	258.82	258.43	-	245.85	245.41
5,3	250.90	252.77	251.68	-	240.21	238.92
5,4	239.83	242.75	240.64	-	230.57	227.99
5,5	226.59	229.51	226.45	-	217.71	213.98
6,1	262.49	262.19	262.14	-	248.80	248.74
6,2	259.75	259.94	259.71	-	246.85	246.59
6,3	254.55	255.82	255.21	-	243.10	242.37
6,4	246.69	248.95	247.68	-	236.56	235.02
6,5	236.34	239.23	237.17	-	227.17	224.65
6,6	224.92	227.49	224.88	-	215.74	212.55

accord pour les hautes fréquences des puits quantiques ayant deux couches ou plus de InAs. Par contre, le modèle pour $\delta=1$ ne concorde pas bien avec les basses fréquences et le puits quantique à une couche de InAs. En observant la figure 5.2, les fréquences près de Γ varient peu et les fréquences au milieu de la direction $\Gamma \rightarrow Z$ varient de façon plus importante. Donc plus on augmente le nombre de couches pour le puits quantique InAs/InP, plus les hautes fréquences se rapprochent du point Γ , et par conséquent les fréquences des modes LO à hautes énergies varient de moins en moins. Par cette explication, on peut comprendre pourquoi nous retrouvons $\delta=1$ dans la littérature puisque les spectres Raman permettent généralement de déterminer seule-

ment les modes LO à hautes énergies (ordre 1). Comme les échantillons étudiés sont des puits quantiques à plusieurs couches (le cas d'une monocouche étant difficile à synthétiser), le modèle semble bien fonctionner pour $\delta=1$ (voir les mode $n > 1, m = 1$ pour les colonnes abinit(th) et th(1) du tableau 5.2). Pour le calcul avec paramètres de maille relaxés (théorique), $\delta=0.75$ donne un excellent accord pour tous les modes LO avec toutes les épaisseurs de couches des puits quantiques (1-6 couches)(voir les colonnes abinit(th) et th(0.75) du tableau 5.2). Cela correspond à une pénétration des vibrations à travers la barrière du puits quantique. Pour ce qui est du calcul avec paramètres expérimentaux, limité à trois couches, $\delta=0.69$ concorde bien (voir les colonnes abinit(exp) et exp(0.69) du tableau 5.2). Nous pouvons voir ce problème comme un changement d'impédance lorsque l'onde passe du InAs au InP. Comme la masse du P est plus petite que celle de l'As, on peut en effet s'attendre à ce qu'il y ait pénétration des vibrations entre le InAs et le InP. Pour obtenir $\delta=1$, la masse du P doit être beaucoup plus grande que celle de l'As afin d'approcher le cas d'un confinement infini, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Pour obtenir les conditions nécessaires afin d'avoir un δ près de 1, la présence d'atomes beaucoup plus lourds que ceux qui composent le puits quantique est requis. Or, en simulation, nous pouvons modifier la masse des atomes afin de simuler un problème abstrait. Nous avons simulé le cas où l'atome P a une masse très grande (de l'ordre de 100000 masses atomiques) et nous avons effectivement trouvé que $\delta=1$ correspondait au modèle comme prévu (figure 5.3). Sur cette figure, la courbe tombe à zéro aux points -2 et 2, correspondant à la position des atomes P qui sont par conséquent immobiles.

Nous allons maintenant étudier la propagation de l'onde de vibration au-delà de la barrière du mode LO d'ordre 1 pour le cas théorique du InAs₃/InP. Puisqu'il y a pénétration de l'onde créée par le puits quantique InAs, les atomes P sont sujets à des vibrations comme le montre la figure 5.1, obtenue à l'aide des vecteurs de déplacement des atomes. Nous remarquons que lorsque l'onde pénètre dans les couches du InP, celle-ci est fortement amortie, mais réside toutefois de faibles oscillations. Nous remarquons aussi que le P voisin de l'As oscille en antiphase avec celui-ci. Cela signifie qu'il y a un couplage entre les modes LO du InAs et du InP. Le

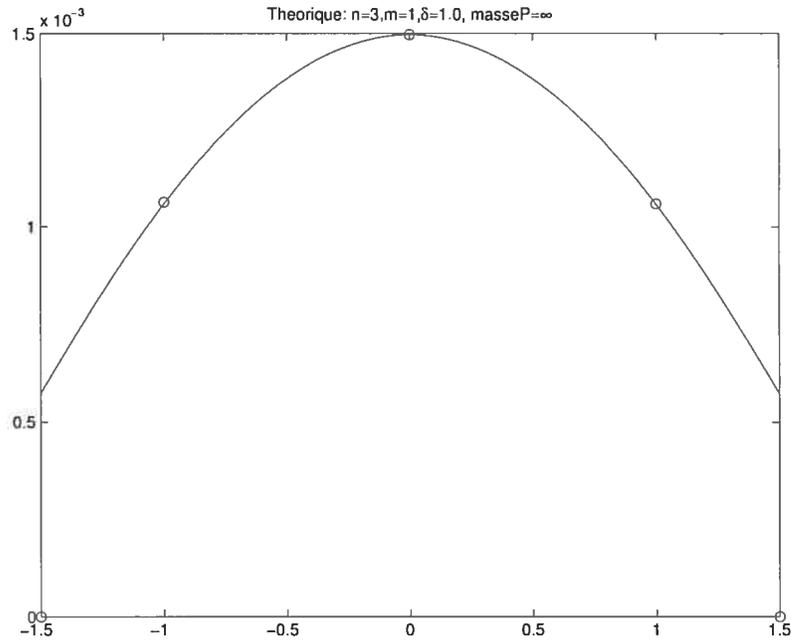


FIG. 5.3: Mode LO du InAs₃/InP pour $m_P = \infty$. Modèle avec $\delta = 1$. L'axe y correspond à l'amplitude de déplacement des atomes d'As, et l'axe x correspond à leurs positions. Les positions entières correspondent aux atomes d'As et les positions $n/2$ correspondent aux atomes d'In.

mode LO du InAs se trouve à l'intérieur de la bande interdite des modes acoustiques et optiques du InP. Les modes du InP qui sont le plus près du mode LO du InAs sont ceux qui sont au point X de la première zone de Brillouin. Ce mode implique que deux cellules voisines oscillent en antiphase. Le couplage entre ce mode et celui du InAs explique l'antiphase observée et la valeur de $\delta < 1$.

5.6 Conclusion

Pour la première fois, une étude *ab initio* a été effectuée sur les modes LO du puits quantique InAs/InP afin de valider le modèle se référant à l'équation 5.1 avec $\delta = 1$. Cette valeur est adéquate pour des systèmes à plusieurs couches, mais nous avons montré qu'elle peut être sensiblement différente pour des systèmes à faible nombre de couches. Cette valeur ne correspond physiquement à aucune pénétration des modes LO du InAs dans le InP, les atomes P étant figés. Les calculs théoriques nous ont permis de déterminer les modes à basses énergies. Nous avons montré que $\delta = 0.75$ et $\delta = 0.69$ pour les paramètres de maille théoriques et expérimentaux du

InAs/InP respectivement sont en très bon accord avec le modèle. Ce résultat nous montre qu'il y a pénétration des modes LO du InAs dans le InP, les atomes P ayant une faible oscillation qui décroît exponentiellement lorsque la distance entre ceux-ci avec le dernier As augmente. Comme les modes à hautes énergies varient peu près du point Γ pour la structure de bandes des phonons du InAs contraint, la variation de δ n'affecte que très peu les modes d'ordre 1 pour les puits quantiques InAs/InP à plusieurs monocouches. D'autre part, les modes d'ordres supérieurs d'un puits quantique InAs/InP à plusieurs monocouches sont beaucoup plus sensibles à une variation de δ . Comme ces modes sont très difficiles à voir avec la diffusion Raman, il était impossible de valider le modèle de façon adéquate, et $\delta = 1$ a été utilisé par défaut. Cette étude a permis de prédire une pénétration de l'onde dans les couches de InP dans le puits quantique InAs/InP, la valeur de δ doit en conséquence être plus petite que un.

CHAPITRE 6

INTERACTION ÉLECTRON-PHONON DANS LES FULLERÈNES

6.1 Introduction

Les fullerènes sont une classe de composés ayant le potentiel d'être supraconducteur. Le C_{60} dopé, par exemple, est le plus connu, il a une température de transition supraconductrice autour de 40 K [34]. Il a été montré que la courbure du fullerène pouvait avoir une influence sur la valeur de la température de transition. La courbure induite dans le fullerène implique des couplages électron-phonon additionnels qui ne sont pas présents dans la feuille de graphite [35–37]. De là est venue l'idée d'étudier à l'aide de calculs *ab initio* de plus petits fullerènes, c'est-à-dire avec une plus grande courbure.

Nous allons présenter le modèle de la température de transition par couplage électron-phonon utilisé pour les fullerènes. Par la suite, les détails des calculs *ab initio* seront exposés. Nous présenterons ensuite nos résultats pour les fréquences des modes phononiques et les couplages électrons-phonons pour le C_{60} , le C_{28} , le $C_{24}N_4$ et le $C_{24}B_4$, dans des systèmes isolés.

6.2 Modèle de T_c

La température de transition supraconductrice, basée sur le modèle du couplage électron-phonon, est donnée par l'équation de McMillan [38] :

$$T_c = \frac{\hbar\omega_{log}}{1.2k_B} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*}\right). \quad (6.1)$$

μ^* est un pseudopotentiel coulombien qui décrit la répulsion effective électron-électron. Cette quantité est déterminée expérimentalement. Le paramètre $\lambda = N(0)V_{ep}$ représente le couplage électron-phonon qui est fonction de la densité d'état à l'énergie de Fermi $N(0)$ et du potentiel d'interaction électron-phonon

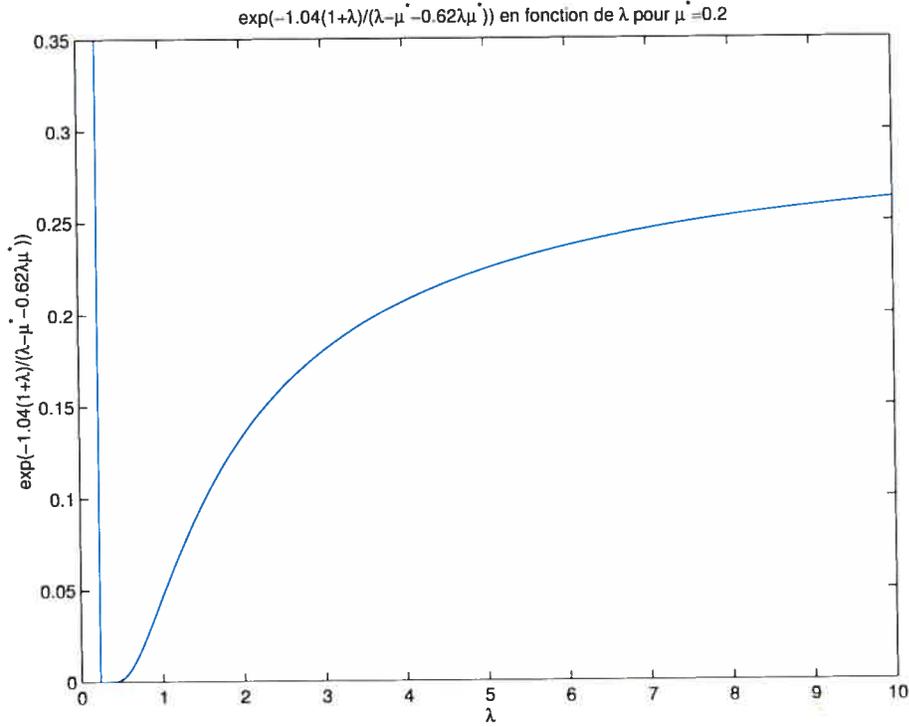


FIG. 6.1: Terme exponentiel de l'équation (6.1) en fonction de λ avec $\mu^* = 0.2$.

V_{ep} . Ce dernier est proportionnel à la courbure du fullerène [35–37]. Finalement, ω_{log} représente une fréquence typique de phonon correspondant au poids moyen de l'interaction électron-phonon V_{ep} associé à chacun des modes.

Selon l'équation (6.1), de grandes fréquences ω_{log} favorise de plus grandes températures de transition. Il reste à déterminer comment λ affecte l'exponentielle de l'équation (6.1). Pour ce faire, nous allons utiliser $\mu^* = 0.2$, correspondant au résultat expérimental du C_{60} dopé aux halogénures [39]. D'abord, l'exponentielle diverge pour $\lambda \approx 0.227$, c'est-à-dire que le dénominateur de l'exponentielle devient nul. Le comportement pour $\lambda > 0.3$ est illustré à la figure 6.1. Plus λ augmente, plus l'exponentielle augmente, et converge vers la valeur de 0.305 pour $\lambda \rightarrow \infty$.

La quantité qui nous intéresse est l'interaction électron-phonon V_{ep} , qui a une dépendance linéaire avec λ et qui est définie par la formule suivante :

$$V_{ep} = \frac{1}{g^2} \sum_{\nu} \frac{1}{\omega_{\nu}^2} \sum_{\alpha, \alpha'}^g |\langle \alpha | \varepsilon_{\nu} \cdot \nabla V | \alpha' \rangle|^2. \quad (6.2)$$

ν correspond aux modes du système, ω_{ν} est la fréquence du système associé au mode ν , ε_{ν} correspond au vecteur de polarisation de dimension $3N$ avec la normalisation $\varepsilon_{\nu} \cdot \varepsilon_{\mu} = \delta_{\nu\mu}$, α et α' sont les états moléculaires de dégénérescence g pour lesquels le couplage est évalué, et finalement, ∇V est le potentiel de déformation du phonon, c'est-à-dire la différence entre le potentiel du système non perturbé avec le système perturbé par un phonon. La quantité $\langle \alpha | \varepsilon_{\nu} \cdot \nabla V | \alpha' \rangle$ est obtenue en évaluant la dérivée par la méthode de différences finies.

6.3 Détails des calculs *ab initio*

Afin d'étudier les propriétés électroniques et structurales des fullerènes, nous avons utilisé une méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le code Abinit a été utilisé pour calculer l'énergie de l'état fondamental et les modes de vibration des systèmes étudiés. La fonctionnelle d'échange et de corrélation de PBE révisée par Y.Zhang et W. Yang [40] a été utilisée pour les fullerènes. Pour chacun des types d'atomes, nous avons utilisé des pseudopotentiels générés suivant la méthode de Trouillier et Martins [26] afin d'inclure les effets des électrons de coeurs. Les électrons de valence sont inclus explicitement. Des énergies de coupures de 40 Hartrees ont été utilisées pour le C_{60} , le C_{28} et le $C_{24}N_4$ et une énergie de coupure de 35 Hartrees a été utilisé pour le $C_{24}B_4$ afin de converger l'énergie totale avec une précision de 0.5 mHartree/atome. Comme nous étudions les phonons pour des systèmes isolés, un seul point \mathbf{k} en Γ est nécessaire pour nos calculs. Nous avons utilisé la méthode de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) pour l'optimisation structurale. Une fonction de réponse a également été utilisée afin de calculer les phonons. Les valeurs de V_{ep} pour les cas de dégénérescence 1, 2, 3 et 5 ont été obtenues à l'aide de calculs codés en Data Explorer.

6.4 Résultats et discussions

6.4.1 Le C_{60}

Comme beaucoup de calculs ont déjà été effectués sur le C_{60} , celui-ci servira de référence pour nos calculs. Nous voulons d'abord comparer les fréquences des phonons avec les expériences et d'autres calculs *ab initio*. Les résultats sont présentés au tableau 6.1. Nos résultats sont en très bon accord avec les expériences où l'erreur sur les fréquences est de 5% ou moins. Les autres calculs *ab initio* sont généralement en bon accord avec les expériences, mais ils ont pour la plupart un ou plusieurs modes loin de l'expérience. L'étape suivante est le calcul du couplage électron-phonon pour les états électroniques LUMO, c'est-à-dire les états susceptibles de participer à la supraconductivité.

L'état électronique LUMO du C_{60} est un triplet de symétrie T_{1u} où les phonons couplés sont dans les symétries A_g non dégénéré et H_g dégénéré cinq fois. Le potentiel de couplage électron-phonon est présenté au tableau 6.2. Nous trouvons un potentiel de couplage électron-phonon total de 123.66 meV. Ce sera notre valeur de référence lorsque viendra le temps de comparer avec les plus petits fullerènes.

6.4.2 Le C_{28}

Le fullerène C_{28} est une molécule ayant la symétrie T_d . Les états électroniques du C_{28} , LUMO, HOMO et HOMO-1, sont tous dégénérés et de symétrie T_2 . Les symétries des phonons couplés sont le A_1 non dégénéré, le E dégénéré deux fois et le T_2 dégénéré trois fois. Le potentiel du couplage électron-phonon pour les états électroniques LUMO, HOMO et HOMO-1 est présenté au tableau 6.3. La valeur totale du potentiel de couplage électron-phonon V_{ep} pour le C_{28} est de 494.66 meV, c'est-à-dire environ quatre fois plus élevée que celui du C_{60} .

TAB. 6.1: Fréquence des phonons en cm^{-1} pour le C_{60} de symétrie I_h . La colonne *Présent* correspond à nos calculs. Les deux colonnes *Exp* correspondent à des données expérimentales. Les autres colonnes correspondent aux calculs d'autres groupes de recherche.

Mode	Présent	Exp [41]	Exp [42]	Antropov [43]	Adams [44]	Kohanoff [45]
$A_g(1)$	486	496	492	458	455	537
$A_g(2)$	1469	1470	1458	1463	1365	1680
$H_g(1)$	260	273	273	281	246	249
$H_g(2)$	429	437	431	454	410	413
$H_g(3)$	714	710	709	753	710	681
$H_g(4)$	770	774	774	785	731	845
$H_g(5)$	1100	1099	1099	1091	1036	1209
$H_g(6)$	1241	1250	1248	1290	1140	1453
$H_g(7)$	1417	1428	1425	1387	1315	1624
$H_g(8)$	1560	1575	1572	1462	1484	1726

Mode	Côté [46]	Varma [47]	Jishi [48]	Quong [49]	Faulhaber [50]
$A_g(1)$	504	-	492	478	459
$A_g(2)$	1500	-	1468	1499	1493
$H_g(1)$	265	263	269	258	249
$H_g(2)$	430	439	439	439	421
$H_g(3)$	722	711	708	727	640
$H_g(4)$	782	924	788	767	750
$H_g(5)$	1120	1260	1102	1093	1067
$H_g(6)$	1271	1406	1217	1244	1200
$H_g(7)$	1443	1596	1401	1443	1425
$H_g(8)$	1576	1721	1575	1576	1567

6.4.3 Le $C_{24}N_4$

Tout comme le C_{28} , le $C_{24}N_{24}$ appartient au groupe de symétrie T_d . Les états électroniques LUMO sont de dégénérescence deux et de symétrie E. Les phonons couplés se trouvent dans les symétries A_1 non dégénéré et E dégénéré deux fois. Le potentiel de couplage électron-phonon pour l'état électronique LUMO est présenté au tableau 6.4. Le potentiel de couplage électron-phonon V_{ep} total du $C_{24}N_4$ est de 454.68 meV.

TAB. 6.2: Couplage électron-phonon pour le C_{60} .

État électronique	Phonons couplés	V_{ep} (meV)
T_{1u}	A_g	21.63
	H_g	102.03

TAB. 6.3: Couplage électron-phonon pour le C_{28} .

État électronique	Phonons couplés	V_{ep} (meV)
T_2	A_1	128.97
	E	15.90
	T_2	349.79

6.4.4 Le $C_{24}B_4$

Le $C_{24}B_4$ possède également la symétrie T_d . Les états électroniques LUMO sont dégénérés trois fois et de symétrie T_1 . Les phonons couplés adoptent les symétries A_1 non dégénéré, E dégénéré deux fois et T_2 dégénéré trois fois. Le potentiel de couplage électron-phonon pour l'état électronique LUMO est présenté au tableau 6.5. La valeur totale du potentiel de couplage électron-phonon V_{ep} est de 441.60 meV.

6.4.5 Analyse des résultats

Nous allons présenter les résultats des états électroniques LUMO des potentiels du couplage électron-phonon V_{ep} totaux pour les quatre fullerènes étudiés précédemment. L'état électronique LUMO est celui qui est le plus susceptible de participer au processus supraconducteur. Le tableau 6.6 présente nos résultats de manière plus condensés. Nous observons une augmentation du couplage électron-phonon V_{ep} pour une plus grande courbure du fullerène, ce qui correspond avec la théorie. Les fullerènes dopés $C_{24}N_4$ et $C_{24}B_4$ ne présentent pas une augmentation du couplage électron-phonon. le couplage électron-phonon des fullerènes dopés est du même ordre de grandeur mais légèrement inférieur à celui du C_{28} .

TAB. 6.4: Couplage électron-phonon pour le $C_{24}N_4$.

État électronique	Phonons couplés	V_{ep} (meV)
E	A_1	113.61
	E	341.08

TAB. 6.5: Couplage électron-phonon pour le $C_{24}B_4$.

État électronique	Phonons couplés	V_{ep} (meV)
T_1	A_1	30.60
	E	101.17
	T_2	309.83

6.5 Conclusion

Le but de ce chapitre était de comparer à l'aide de méthode *ab initio* le couplage électron-phonon de différentes molécules de fullerène (système isolé) en fonction de leur courbure en utilisant le modèle du couplage électron-phonon de l'équation (6.1). Nous avons effectivement montré que plus la courbure du fullerène est grande, plus le couplage électron-phonon V_{ep} est grand. Nous avons également montré que les fullerènes dopés $C_{24}N_4$ et $C_{24}B_4$ n'augmentent pas le couplage électron-phonon, leurs valeurs est en fait légèrement inférieurs au C_{28} . Toutefois, nous n'avons pas tenu compte de la densité électronique $N(0)$ dans notre analyse. Les fullerènes dopés ayant un potentiel de couplage électron-phonon légèrement inférieur au fullerène pur n'ont donc pas nécessairement une plus petite valeur pour le paramètre λ . De plus, dans la réalité, ces fullerènes existent sous forme cristalline. La nature des liaisons entre les fullerènes peut avoir une influence sur le couplage électron-phonon et sur la densité d'état $N(0)$. Cet aspect du problème pourrait être le sujet d'une autre étude sur le potentiel supraconducteur des fullerènes.

TAB. 6.6: Couplage électron-phonon total pour les états électroniques LUMO pour le C_{60} , le C_{28} , le $C_{24}N_4$ et le $C_{24}B_4$.

Fullerènes	V_{ep} (meV)
C_{60}	124
C_{36} [51]	136
C_{28}	495
$C_{24}N_4$	455
$C_{24}B_4$	442

CONCLUSION

Afin de conclure ce mémoire, nous allons revoir les points importants qui ont été abordés.

D'abord, nous avons comme objectif de réduire l'hamiltonien général d'un solide à un hamiltonien de Kohn-Sham. Pour ce faire, nous avons appliqué l'approximation de Born-Oppenheimer sur notre hamiltonien afin de négliger le terme d'énergie cinétique des ions. Par la suite, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, qui sont à la base de la DFT, ont été présentés. Comme les termes d'interaction posaient problème dans la résolution de l'énergie, l'approche de Kohn-Sham a été introduite. Cette approche avait pour objectif de séparer les termes non interagissant des termes interagissant, qui eux étaient inclus dans un seul terme appelé énergie d'échange et de corrélation. Deux approximations sont couramment utilisées pour l'énergie d'échange et de corrélation, soit la LDA et la GGA.

Ensuite, nous avons présenté le formalisme de la DFT sous une forme explicite afin d'être en mesure de le programmer numériquement. Le cycle auto-cohérent a alors été présenté comme la procédure à suivre afin de calculer les propriétés électroniques des cristaux. Chacune des étapes a été présentée ainsi que tous les termes contenus dans le calcul de l'énergie totale. Nous avons conclu ce chapitre en indiquant les grandes lignes de la relaxation structurale. Au cours de ce chapitre, nous avons inclus la signification des variables clés utilisées dans le code Abinit.

Nous avons par la suite appliqué la DFT à trois problèmes distincts, soit l'étude *ab initio* des matériaux hybrides organiques-inorganiques, des puits quantiques et du potentiel supraconducteur des fullerènes.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont intéressants par leur potentiel de combiner les propriétés des matériaux organiques et des matériaux inorganiques. D'abord, les matériaux organiques sont faciles à synthétiser et peu coûteux.

La mobilité des porteurs est quant à elle élevée dans les matériaux inorganiques. Le but de cette étude était d'expliquer la faible mobilité du composé hybride organique-inorganique, adoptant une structure pérovskite triclinique en couches, par rapport au composé volumique, adoptant une structure pérovskite cubique. Comme la mobilité est reliée à la masse effective des porteurs, nous avons fait une étude de la masse effective des porteurs en fonction de la structure pour le pérovskite CsSnI_3 , composé qui appartient à la même classe de composé que le composé hybride volumique. Ce choix est dans le but de rendre le calcul *ab initio* plus rapide. Nous avons montré que la masse effective des porteurs augmente lorsque la symétrie du pérovskite augmente. De plus, notre étude des couches du pérovskite montre que lorsqu'on diminue le nombre de couches, la masse effective des porteurs diminue également. Nous avons également montré que la présence de la chaîne organique dans le composé hybride n'affecte pas directement la masse effective des porteurs. Par contre, la chaîne organique va avoir une influence sur la structure du composé hybride, qui elle influence la masse effective des porteurs. Cette étude suggère donc qu'un composé hybride organique-inorganique possédant plusieurs couches inorganiques pourrait avoir comme effet d'améliorer la masse effective des porteurs. De plus, le choix d'une chaîne organique permettant au composé hybride organique d'avoir une symétrie plus grande pourrait faire l'objet de recherches futures.

Le modèle des modes confinés LO de puits quantiques $(\text{InAs})_n/\text{InP}$ basé sur l'équation (5.1) a fait l'objet d'une étude *ab initio* afin de vérifier sa validité. La valeur $\delta = 1$ est considérée adéquate pour des systèmes à plusieurs couches. Aucune pénétration des modes de vibrations n'est présente dans les couches de InP pour cette valeur de δ . Toutefois, de récentes mesures Raman pour des systèmes à faible nombre de couches ont montré que cette valeur de δ était inappropriée. Nos calculs théoriques ont confirmé cette observation pour les puits quantiques à faible nombre de couches et nous avons trouvé $\delta < 1$. Cela implique une pénétration des modes de vibrations dans les couches de InP, qui est de faible intensité toutefois. Pour ces systèmes, avec n couches, il y aura n modes confinés LO dans le puits quantique. Les mesures Raman permettent seulement de voir le mode à plus haute énergie, les

autres modes étant trop faibles en intensité pour être observable. C'est pourquoi le modèle avec $\delta = 1$ fonctionne bien pour plusieurs couches dans le puits quantique. Si on tient compte des n modes confinés LO, nos calculs théoriques montrent que $\delta < 1$ même pour les cas à grand nombre de couches.

Finalement, nous avons effectué des calculs *ab initio* sur le couplage électron-phonon pour différents fullerènes, dans le but de déterminer le potentiel supraconducteur de ces molécules à l'aide du modèle du couplage électron-phonon. Il a été montré que la courbure des fullerènes avait une influence sur le potentiel du couplage électron-phonon V_{ep} . Nous avons donc étudié plusieurs fullerènes afin de voir l'évolution du couplage électron-phonon pour le C_{60} , le C_{28} et le C_{36} , ce dernier provenant des calculs de Michel Côté. Nous avons trouvé des potentiels de couplage électron-phonon total de 124 meV et de 495 meV pour le C_{60} et le C_{28} respectivement. Les calculs de Michel Côté sur le C_{36} donne une valeur de 136 meV. La tendance observée dans nos calculs est conforme avec la théorie que le potentiel du couplage électron-phonon augmente lorsque la courbure du fullerène augmente. Nous avons également calculé le potentiel du couplage électron-phonon pour les deux fullerènes dopés suivants : le $C_{24}N_4$ et le $C_{24}B_4$. Ces fullerènes dopés ont pour but d'augmenter la densité électronique au niveau de Fermi, qui est un aspect du paramètre du couplage électron-phonon dont nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs. Les valeurs du potentiel du couplage électron-phonon pour le $C_{24}N_4$ et le $C_{24}B_4$ sont de 455 meV et de 442 meV respectivement. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle du C_{28} . Comme nous ne tenons pas compte de la densité électronique au niveau de Fermi, cela ne signifie pas qu'ils ont un paramètre de couplage électron-phonon plus petit que celui du C_{28} . Nous avons donc montré que les fullerènes à plus haute courbure que sont le C_{28} , le $C_{24}N_4$ et le $C_{24}B_4$, sont des candidats ayant un potentiel pour de haute température de transition.

En conclusion, nous avons montré qu'il était possible d'étudier à l'aide de calculs *ab initio* les propriétés électroniques de semi-conducteurs. Comme la DFT ne nécessite aucun paramètre empirique, nous avons la possibilité de manipuler nos

systèmes avec toute la liberté désirée afin d'étudier certains comportements de la matière, chose qui peut être difficile, voir impossible expérimentalement. Malgré le fait que la DFT ne donne pas nécessairement de bonnes valeurs absolues, par exemple la valeur de la bande interdite, elle a la puissance de bien représenter les tendances de la matière, par exemple les trois phases du pérovskite volumique CsSnI_3 et le cas du potentiel du couplage électron-phonon pour les fullerènes. Il faut analyser les résultats des calculs *ab initio* avec précaution et intelligence. La réalité d'aujourd'hui est que les théoriciens ont besoin des expérimentateurs pour valider leurs modèles et les expérimentateurs ont besoin des théoriciens pour prévoir ou confirmer certaines propriétés de la matière. La collaboration entre théoricien et expérimentateur est donc indéniable de nos jours. L'abondance des matériaux pouvant être synthétisés et les coûts importants liés aux recherches expérimentales font que la nécessité du calcul théorique ne peut être mieux décrite par le proverbe suivant : mieux vaut prévenir que guérir !

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* *136*, *B864*, 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Structural phase transitions of the polymorphs of cssni_3 by means of rietveld analysis of the x-ray diffraction. *Phys. Rev.* *140*, *A1133*, 1965.
- [3] X. Gonze et al. First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. *Computational Materials Science* *25*, *478-492*, 2002.
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Physik* *84*, *457*, 1927.
- [5] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-depend systems. *Phys. Rev. Lett.* *52*, *997*, 1984.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev.* *23*, *B5048*, 1981.
- [7] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. rev.* *45*, *B13244*, 1992.
- [8] K. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* *77*, *3865*, 1996.
- [9] O. H. Nielsen and R. M. Martin. Stresses in semiconductors : *Ab initio* calculations on Si, Ge, and GaAs. *Phys. Rev.* *32*, *B3792*, 1985.
- [10] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports* *9*, *115*, 1989.
- [11] A. Zunger J. Ihm and M. L. Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *J. Phys.* *12*, *C4409*, 1979.
- [12] M. T. Yin and M. L. Cohen. Theory of *ab initio* pseudopotential calculations. *Phys. Rev.* *25*, *B7403*, 1982.
- [13] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und electrostatischer gitterpotentiale. *Ann. der Physik* *64*, *253*, 1921.

- [14] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev.* *13*, B5188, 1976.
- [15] J. Moreno and J. M. Soler. Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells. *Phys. Rev.* *45*, B13891, 1992.
- [16] M. Schlüter D. R. Hamann and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotential. *Phys. Rev. Lett.* *43*, 1494, 1979.
- [17] C. G. Broyden. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Math. Comput.* *19*, 577, 1965.
- [18] H. B. Schlegel. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.* *3*, 214, 1982.
- [19] K. Chondroudis D. B. Mitzi and C. R. Kagan. Organic-inorganic electronics. *IBM J. RES. and DEV.* *45*, 1, 29, 2001.
- [20] D. B. Mitzi C. R. Kagan and C. D. Dimitrakopoulos. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science*, *286*, 945, 1999.
- [21] H. Klauk. Molecular electronics on the cheap. *Physics World* *13*, 1, 18, 2000.
- [22] Mitzi et al. Transport, optical, and magnetic properties of the conducting halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$. *Journal of solid state chemistry* *114*, 159, 1995.
- [23] C. Kittel. Introduction to solid state physics. *Dunod*, 1998.
- [24] G. Malliaras and R. Friend. An organic electronics primer. *Physics today*, *53*, May 2005, 2005.
- [25] V. C. Sundar et al. Elastomeric transistor stamps : reversible probing of charge transport in organic crystals. *Science* *303*, 1644, 2004.
- [26] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev.* *43*, B1993, 1991.
- [27] S. Froyen S. G. Louie and M. L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev.* *26*, B1738, 1982.
- [28] K. Yamada et al. Structural phase transitions of the polymorphs of CsSnI_3 by means of rietveld analysis of the x-ray diffraction. *Chemistry letters*, 801, 1991.

- [29] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244, 1944.
- [30] D. B. Mitzi. A layered solution crystal growth technique and the crystal structure of $(C_6H_5C_2ppercaseH_4NH_3)_2PbCl_4$. *Journal of solid state chemistry* 145, 694, 1999.
- [31] S. Fafard et al. Toward quantum dot laser diodes emitting at $1.5\mu m$. *SPIE*, vol. 3491, 271, 1998.
- [32] M. Gendry et al. From large to low height dispersion for self-organized InAs quantum sticks emitting at $1.55\mu m$ on InP (001). *J. Appl. Phys.* 95, 4761, 2004.
- [33] B. Jusserand and D. Paquet. Comment on "resonance raman scattering by confined lo and to phonons in GaAs-AlAs superlattices". *Phys. Rev. Lett.* 56, 1752, 1986.
- [34] T.T.M. Palstra et al. Superconductivity at 40k in cesium doped C_{60} . *Solid State Commun.* 93, 327, 1995.
- [35] M. Schluter et al. Electron-phonon coupling and superconductivity in alkali intercalated C_{60} solid. *Phys. Rev. Lett.* 68, 526, 1992.
- [36] V. H. Crespi. Simple estimate of electron-phonon coupling in small fullerenes. *Phys. Rev.* 60, B100, 1999.
- [37] J. L. Martins. Buckyballs : electronic structure and superconductivity. *Europhys. News* 23, 32, 1992.
- [38] W. C. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.* 167, 331, 1968.
- [39] M. S. Fuhrer et al. Carbon isotope effect in single-crystal Rb_3C_{60} . *Phys. Rev. Lett.* 83, 404, 1999.
- [40] Y. Zhang and W. Yang. Comment on "generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett.* 80, 890, 1998.
- [41] D. S. Bethume et al. Vibrational raman and infrared spectra of chromatographically separated C_{60} and C_{70} fullerene clusters. *Chem. Phys. Lett.* 179, 181, 1991.

- [42] X. H. Chen et al. Raman scattering in calcium-doped C_{60} . *Phys. Rev.* *54*, B3971, 1996.
- [43] V. P. Antropov et al. Phonons, electron-phonon, and electron-plasmon coupling in C_{60} compounds. *Phys. Rev.* *48*, B7651, 1993.
- [44] G. B. Adams et al. First-principles quantum molecular-dynamics study of the vibrations of icosahedral C_{60} . *Phys. Rev.* *44*, B4052, 1991.
- [45] B. P. Feuston et al. Electronic and vibrational properties of C_{60} at finite temperature from *ab initio* molecular dynamics. *Phys. Rev.* *44*, B4056, 1991.
- [46] Michel Côté. *non publié, travaux de thèse.*
- [47] C. M. Varma et al. Superconductivity in the fullerenes. *Science* *254*, 989, 1991.
- [48] R. A. Jishi and M. S. Dresselhaus. Electron-phonon coupling strength and implications for superconductivity in alkali-metal-doped fullerenes. *Phys. Rev.* *45*, B2597, 1992.
- [49] A. A. Quong et al. First principles determination of the interatomic force-constant tensor of the fullerene molecule. *Solid State Comm.* *87*, 535, 1993.
- [50] J. C. R. Faulhaber et al. Vibronic coupling in C_{60} and C_{60}^{3-} . *Phys. Rev.* *48*, B661, 1993.
- [51] M. Côté et al. Electron-phonon interactions in solid C_{36} . *Phys. Rev. Lett.* *81*, 697, 1998.

