

Proposition de Stage M1 – Physique des Matériaux

Etudiante Lynsha Emo

Compréhension théorique des propriétés optiques des pérovskites hybrides : approches DFT et choix de modélisation

Comprendre le secret des pérovskites : une aventure au cœur de la simulation quantique

Contexte scientifique - Pourquoi ce sujet est passionnant ?

Imaginez des panneaux solaires de nouvelle génération, ultra-efficaces, flexibles et peu coûteux. C'est la promesse des **pérovskites hybrides**, notamment les halogénures organométalliques (ex. : MAPbI₃, FAPbBr₃), des matériaux *super-héros* pour l'énergie solaire. Leurs **propriétés sont incroyables** :

- Ils absorbent la lumière du soleil comme une éponge (coefficient d'absorption très élevé, $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible);
- Ils transforment cette lumière en électricité de manière très efficace (longueurs de diffusion des porteurs dépassant 1 μm , gap optique direct et réglable entre 1.5 et 2.3 eV);
- On peut même changer leur *couleur* (le type de lumière qu'ils absorbent) en modifiant leur composition chimique.

Le puzzle scientifique : Bien qu'on sache les fabriquer et qu'elles fonctionnent à merveille, prédire *exactement* leur comportement avec des simulations informatiques reste un défi majeur. Les modèles de base se trompent souvent ! Notre *laboratoire virtuel* a besoin de réglages fins pour reproduire la réalité.

En effet, la modélisation théorique de ces matériaux soulève plusieurs questions fondamentales :

- Quelles **approximations de la DFT** sont adaptées à ces systèmes complexes ?
- Pourquoi le **couplage spin-orbite (SOC)** ou les **corrections de type Hubbard** sont-ils souvent nécessaires ?
- Quels sont les paramètres **critiques** pour accéder à des **propriétés optiques fiables** ?

Les défis majeurs sont les suivants :

1. **Problèmes de gap DFT**. Sous-estimation systématique du gap électronique par les fonctionnelles standards (GGA);
2. **Effets spin-orbite (SOC) critiques**. Réduction du gap de $\approx 1 \text{ eV}$ dans les composés au plomb (Pb);
3. **Corrélations électroniques**. Nécessité de corrections Hubbard (U) pour les états **d** des métaux lourds;

4. **Dynamique de réseau.** Influence critique des cations organiques sur les propriétés optiques.

Votre mission : Ce stage vous plonge au cœur de ce défi. Vous deviendrez un *détective quantique* pour comprendre pourquoi les modèles standards échouent et comment les améliorer. L'objectif est de trouver la *recette* de simulation parfaite pour prédire les propriétés optiques de ces matériaux.

En d'autres termes, ce stage vise à **analyser en profondeur les fondements théoriques** qui sous-tendent les simulations des propriétés optiques des pérovskites hybrides, afin de justifier de manière critique les choix de modélisation dans un cadre DFT.

Objectifs du stage

Voici vos missions principales :

- **Devenir un expert du sujet.** Vous commencerez par explorer la *littérature scientifique* pour comprendre ce qui rend les pérovskites si spéciales et quels sont les grands défis de leur modélisation.
- **Maîtriser la théorie.** Vous plongerez dans les bases de la **DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)**, la méthode de simulation la plus utilisée en physique des matériaux. Vous comprendrez pourquoi des *corrections* sont nécessaires, comme :
 - Le **Couplage Spin-Orbite (SOC)** : essentiel quand des atomes lourds (comme le plomb) entrent en jeu;
 - Les **corrections Hubbard (U)** : pour mieux décrire comment les électrons interagissent entre eux.
- **Prendre en main le laboratoire virtuel.** Vous apprendrez à utiliser le logiciel **Quantum ESPRESSO**, un outil puissant pour simuler les matériaux à l'échelle atomique. Vous réaliserez vos premières simulations sur une pérovskite célèbre, la **MAPbI₃**.
- **Mener l'enquête.** Vous testerez systématiquement différentes *recettes* de calcul (avec et sans SOC, avec et sans U, etc.) pour voir comment elles influencent les résultats (notamment la couleur prédite du matériau et son efficacité à absorber la lumière).
- **Devenir un analyste critique.** Vous comparerez vos résultats aux données expérimentales. L'objectif est de répondre à la question : *Quelle est la meilleure approche de modélisation, et pourquoi ?*. Vous formulerez des recommandations pour les futurs chercheurs du domaine.

Déroulement prévisionnel du stage - Les 5 étapes

Nous avons conçu ce stage comme un parcours d'apprentissage progressif.

- **Étape 1 : Immersion et fondations (Semaines 1-2)**
 - **Ce que vous ferez :** Lecture d'articles clés, discussions avec votre encadrant, approfondissement des concepts théoriques (DFT, SOC, etc.).

- **Pourquoi c'est important** : Pour construire des bases solides avant de vous lancer dans les calculs.
- **Étape 2 : Prise en main des outils (Semaines 3-4)**
 - **Ce que vous ferez** : Installation et premiers pas sur Quantum ESPRESSO. Calculs simples : trouver la structure la plus stable d'un cristal, tracer sa "carte d'identité électronique" (bandes d'énergie, densité d'états).
 - **Pourquoi c'est important** : Pour vous familiariser avec l'environnement de calcul et obtenir vos premiers résultats concrets.
- **Étape 3 : Enquête sur les propriétés optiques (Semaines 5-7)**
 - **Ce que vous ferez** : Calculer le spectre d'absorption (la *couleur* du matériau) en utilisant différentes méthodes (GGA, GGA+SOC, GGA+U). Vous utiliserez des outils plus avancés (epsilon.x, et potentiellement une introduction à Yambo pour les excitons).
 - **Pourquoi c'est important** : C'est le cœur du stage. Vous verrez directement l'impact de vos choix théoriques sur une propriété physique mesurable.
- **Étape 4 : Analyse et discussion critique (Semaines 8-9)**
 - **Ce que vous ferez** : Confronter vos résultats (gaps, spectres) entre eux et avec des données expérimentales. Identifier les paramètres les plus critiques.
 - **Pourquoi c'est important** : Pour transformer vos données brutes en connaissance scientifique et développer votre esprit critique.
- **Étape 5 : Synthèse et valorisation (Fin du stage)**
 - **Ce que vous ferez** : Rédiger un rapport de stage clair et synthétique. Préparer une présentation orale (capsule vidéo) pour partager vos découvertes.
 - **Pourquoi c'est important** : Pour apprendre à communiquer vos résultats, une compétence essentielle pour tout scientifique.

Recettes de calculs

Voici un aperçu des méthodes que vous allez comparer, avec une petite analogie :

Méthode	Analogie : "Qualité d'un appareil photo"	Avantages	Limites
GGA/SOC	Un bon smartphone : rapide, pratique, mais l'image manque de piqué.	Rapide, bon point de départ	Sous-estime le gap ("flou" sur l'énergie)
GGA+U	Smartphone avec un filtre manuel : corrige certains défauts.	Améliore les corrélations	Le réglage du "filtre" (paramètre U) est délicat
HSE06/SOC	Un appareil photo reflex : bien plus précis, mais plus lent à utiliser.	Grande précision	Très coûteux en temps de calcul
GW/BSE	Le télescope Hubble : la référence absolue, mais très difficile d'accès.	Le "gold standard" théorique	Inutilisable pour de gros systèmes au quotidien

Paramètres critiques à optimiser

- Effet des distorsions octaédriques sur l'anisotropie optique
- Rôle de la dynamique des cations organiques dans l'élargissement homogène
- Impact des défauts sur les seuils d'absorption

Compétences renforcées

À la fin de ce stage, vous aurez développé des compétences très recherchées :

- **Théoriques.** Une maîtrise solide des approches de simulation quantique (*ab-initio*) pour les semi-conducteurs.
- **Pratiques.** La maîtrise d'un code de calcul professionnel (Quantum ESPRESSO) et de ses modules pour les propriétés optiques.
- **Analytiques.** La capacité d'analyser, d'interpréter et de critiquer des résultats de simulation en les reliant à la physique et aux expériences.
- **Professionnelles :** Rigueur, autonomie, et communication scientifique (écrite et orale).