

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



Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Physique



Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico
Mécanique et Métallurgie des Matériaux



THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique
Spécialité : Physique
Option : Energie Renouvelable et Sciences des Matériaux

Présenté par

BELHADJ Mokhtaria

**Étude de premier principe des matériaux
pérovskites pour des applications
optoélectroniques et photovoltaïques**

Soutenue le 14/05/ 2026 devant le jury composé de :

Pr. ABBASSA Hamza	Président	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. RAHAL Wassila Leila	Examinatrice	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. LACHEBI Abdelhadi	Examineur	Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès
Pr. ABID Hamza	Invité	Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès
Pr. BOUKORTT Abdelkader	Encadreur	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Dédicace

À mes parents, Je vous dédie ce travail avec tout mon amour, ma reconnaissance et mon respect. Papa, tu as été mon pilier solide, celui sur qui j'ai toujours pu m'appuyer, dans les moments difficiles comme dans les moments de doute, ta force silencieuse m'a portée et guidée. Maman, tu as été mes yeux, celle qui m'a éclairée avec douceur, patience et sagesse, même lorsque le chemin semblait incertain. Merci à vous deux pour votre amour, vos sacrifices et votre soutien tout au long de mon parcours. Ce travail est le fruit de tout ce que vous m'avez transmis.

À mon mari, Merci pour ta patience, ton soutien, ton écoute et ton amour, qui m'ont portée dans les moments les plus difficiles comme dans les plus beaux. Ta confiance en moi m'a donné la force de continuer, même lorsque le chemin semblait long. Ce travail est aussi le tien.

À mon fils Mohamed, Mon petit trésor, tu es encore bien jeune pour comprendre ce que représente ce travail, mais je te le dédie avec tout mon amour. Tu es ma plus belle réussite, ma plus grande fierté, et la source de ma motivation chaque jour. Que ce travail soit un exemple pour toi, plus tard, de courage et de persévérance.

À mes frères, sœurs, belles sœurs, Merci pour vos encouragements et votre présence réconfortante. Vos gestes et votre soutien sincère ont été pour moi un véritable pilier. Vous êtes un soutien précieux sur lequel je peux toujours compter et c'est une vraie chance de vous avoir dans ma vie.

Je dédie aussi ce travail à ma petite sœur, **Assala**, le petit ange de la maison, ainsi qu'à mes bouts de sucre, mes neveux **Mouad** et **Abd Rahman** et ma nièce **Taline** qui remplissent nos cœurs de joie au quotidien.

À la mémoire de mon beau-père, Bien que tu sois parti avant que je rejoigne la famille, ta grandeur d'âme et ta générosité continuent d'éclairer nos vies.

Tu as toujours été un homme juste et bienveillant, prêt à aider ceux qui en avaient besoin.

Ton départ à La Mecque, lieu sacré, symbolise la paix et la sérénité que tu incarnais.

Ton souvenir reste vivant dans nos cœurs, et ce travail est un humble hommage à l'homme bon, sage et respecté que tu étais.

À ma belle-mère, Merci pour ta gentillesse, ta douceur et ton soutien constant, même dans la simplicité. Tu as toujours aimé les gens, aidé chacun à avancer et encouragé l'importance des études. Je te suis particulièrement reconnaissante pour toute l'aide que tu m'as apportée en élevant mon enfant. Ta présence attentive et sincère m'a beaucoup soutenue tout au long de ce parcours.

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Élaboration et de Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgique des Matériaux (**E.C.P.3M**), rattaché à la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je remercie tout particulièrement le **Professeur Abdelkader BOUKORTT**, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour avoir encadré ce travail de recherche. Grâce à ses orientations précieuses, à ses conseils avisés et à sa grande disponibilité, j'ai pu avancer sereinement dans mes recherches et mener à bien ce travail. Je lui suis profondément reconnaissante pour sa confiance, son écoute et son accompagnement constant tout au long de ce parcours doctoral.

J'adresse également toute ma gratitude au **Docteur Youcef Ben Aïssa Chérif**, mon co-encadrant, qui nous a quittés trop tôt durant ma première année de thèse. Son implication, sa bienveillance et ses conseils initiaux ont grandement contribué à poser les bases de ce travail. Je souhaite lui rendre hommage avec respect et reconnaissance.

Je remercie chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail. Leurs remarques et suggestions seront précieuses pour enrichir mes recherches futures.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du laboratoire ECP3M pour leur soutien et leur collaboration tout au long de cette thèse. Une reconnaissance particulière va aux **Professeurs Saïd Meskine, Charef Abbas, Hamza Abbassa, Wassila Leila RAHAL** et **Hafidha HENTIT** pour leurs conseils, leur aide technique et leur disponibilité. Mes remerciements vont également à **Monsieur Abdelhadi Hammou**, ingénieur du laboratoire, pour son assistance précieuse et son professionnalisme.

Je n'oublie pas mes collègues doctorants, pour leur esprit d'équipe, les échanges scientifiques enrichissants et les bons moments partagés tout au long de ce parcours.

Enfin, je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille, mon mari, mes parents, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont soutenue, encouragée et cru en moi.

À toutes et à tous, merci du fond du cœur.

الملخص

لتطوير تقنيات جديدة في مجالي الإلكترونيات الضوئية والطاقة الكهروضوئية، من الضروري إيجاد أشباه موصلات فعالة التي تعمل في درجة حرارة الغرفة، يمتلك قدرة عالية على امتصاص الضوء. يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الأساسية لمركبات الكالوجينيد من نوع البيروفسكايت باستخدام الحسابات (ab initio) وذلك من أجل دمجها في أجهزة عالية الكفاءة. تم إجراء المحاكاة ضمن إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة (FP-LAPW) المطبقة في كود WIEN2k، مع استخدام تقريبات GGA-PBE و (mBJ) للحصول على دقة أفضل في وصف الخصائص الإلكترونية والبصرية.

الجزء الأول من الدراسة ركّز على بيروفسكايت من نوع $ASnS_3$ حيث $A = Ba, Sr, Ca$. أظهرت النتائج وجود علاقة واضحة بين الخصائص الهيكلية و فجوة الطاقة مع نوع الكاتيون A وهو ما يجعل هذه المواد مناسبة لامتصاص أشعة الشمس. كما تم تحليل الخصائص بصرية بما في ذلك الخصائص العازلة (ϵ_1, ϵ_2)، معامل الانكسار (n)، الانعكاسية (R)، معامل الامتصاص (k)، ومعامل الامتصاص (α)، مما يؤكد إمكانيات واعدة لهذه المواد في التطبيقات الكهروضوئية والإلكترونية الضوئية.

أما الجزء الثاني، فقد تناول تحليلاً مقارناً لسبائك سلسلة $BaZrS_{3-x}S_3$ حيث ($0 \leq x \leq 3$)، أظهر إدخال السيلينيوم تدريجياً مكان الكبريت انخفاضاً في فجوة الطاقة، مما يعكس قدرة امتصاص أفضل في نطاقات الأطوال الموجية البصرية و الأشعة تحت الحمراء. كما تمت دراسة الخصائص الحرارية، حيث أظهرت استقراراً جيداً في ظروف حرارية محددة. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها أن بيروفسكايتات الكالوجينيد وسبائكها الأنيونية تمثل مواد واعدة لتطوير الخلايا الشمسية.

Résumé

Pour développer de nouvelles technologies optoélectroniques et photovoltaïques, il est essentiel de trouver des semi-conducteurs performants à température ambiante, possédant une grande capacité d'absorption lumineuse. Ce travail vise à explorer, par des calculs *ab initio*, les propriétés fondamentales de composés chalcogénides de type pérovskite en vue de leur intégration dans des dispositifs à haute efficacité. Les simulations ont été réalisées dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, avec les approximations GGA-PBE et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) pour une meilleure précision des caractéristiques électroniques et optiques.

Une première partie de l'étude s'est intéressée aux pérovskites ASnS_3 avec ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$ et Sr). Les résultats révèlent une dépendance claire des propriétés structurales et de la bande interdite à la nature du cation A , favorables à l'absorption solaire. Des paramètres optiques tels que les fonctions diélectriques (ϵ_1, ϵ_2), l'indice de réfraction (n), la réflectivité (R), le coefficient d'extinction (k) et le coefficient d'absorption (α) ont été analysés, confirmant un bon potentiel pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

La seconde partie a porté sur l'étude comparative de l'alliage $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 3$). L'introduction progressive du sélénium à la place du soufre entraîne une réduction de la bande interdite, traduisant une meilleure absorption dans les domaines visible et infrarouge. Les propriétés thermiques ont également été examinées, révélant une stabilité satisfaisante dans des conditions de température définies.

Les résultats obtenus confirment que les pérovskites chalcogénides et leurs alliages anioniques représentent des matériaux prometteurs pour les cellules solaires.

Abstract

To develop new optoelectronic and photovoltaic technologies, it is essential to identify efficient semiconductors that operate at room temperature, possessing a high light absorption capacity. This work aims to explore, through ab initio calculations, the fundamental properties of chalcogenide perovskite for potential integration into high-efficiency devices.

Simulations were carried out based on Density Functional Theory (DFT), using the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code, along with the GGA-PBE approximation and the modified Becke Johnson (mBJ) potential to achieve better accuracy in the prediction of electronic and optical properties.

The first part of the study focused on ASnS_3 perovskites with $A = \text{Ba, Ca, and Sr}$. The results reveal a clear dependence of structural properties and band gap values on the nature of the A-site cation, which is favorable for solar absorption. Optical parameters such as dielectric functions (ϵ_1, ϵ_2), refractive index (n), reflectivity (R), extinction coefficient (k) and absorption coefficient (α) were analyzed, confirming the promising potential of these materials for photovoltaic and optoelectronic applications.

The second part focused on a comparative analysis of the alloys in the $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) series. The gradual substitution of sulfur with selenium leads to a reduction in the band gap, indicating enhanced absorption in both the visible and infrared regions. Thermal properties were also examined, revealing satisfactory stability at a defined temperature condition.

The results obtained confirm that chalcogenide perovskites and their anionic alloys are promising candidates for solar cell applications.

Table de matière

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciement</i>	<i>ii</i>
<i>Résumé</i>	<i>iii</i>
<i>Table de matière</i>	<i>1</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>5</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>7</i>

Introduction générale 8

CHAPITRE I :

Les pérovskites chalcogénides et leurs alliages 13

I.1 Introduction	13
I.2 Les pérovskites	13
I.2.1 Les familles des pérovskites	15
I.2.1.1 Pérovskites oxydes (ABO_3).....	15
I.2.1.2 Pérovskites halogénées (ABX_3 , $X = Cl^-, Br^-, I^-$)	15
I.2.1.3 Pérovskites chalcogénides (ABX_3 , $X = S^{2-}, Se^{2-}$).....	16
I.2.1.4 Doubles pérovskites et pérovskites hybrides ($A_2BB'X_6$).....	17
I.3 Cristallographie et propriétés physiques des pérovskites chalcogénides	17
I.3.1 Structure cristalline générale des pérovskites chalcogénides	17
I.3.2 Propriétés générales des pérovskites chalcogénides	18
I.3.1.1 Exemple représentatif : $BaZrS_3$	19
I.4 Les matériaux pérovskites et leurs alliages	20
I.4.1 Alliages anioniques ($S^{2-} \rightarrow Se^{2-}$).....	20
I.4.2 Alliage cationique	20
I.4.3 Alliages combinés	21
I.5 Applications des pérovskites chalcogénides.....	21
I.6 Conclusion	24

CHAPITRE II :

Cellules solaires et photovoltaïques à base de pérovskites	26
II.1 Introduction	26
II.2 Cellule solaire.....	26
II.2.1 Évolution historique de la cellule solaire	26
II.2.2 État de l'art dans le domaine photovoltaïque	27
II.2.3 Fonctionnement d'une cellule solaire avec contacts sélectifs	28
a) Absorption du photon.....	29
b) Séparation des charges	29
c) Transport et collecte des charges	30
II.2.4 Caractérisation d'une cellule solaire	30
II.3 Cellules photovoltaïques à absorbeur pérovskite	32
II.3.1 Principe de fonctionnement des cellules solaires à pérovskite	32
II.4 Autres applications des pérovskites	34
II.4.1 Diodes électroluminescentes (LEDs)	34
II.4.2 Lasers	34
II.4.3 Photodétecteurs	34
II.4.4 Transistors à effet de champ (FETs)	35
II.5 Cellules solaires à couches minces inorganiques chalcogénides	35
II.6 Conclusion	36

CHAPITRE III:

Résultats et discussion	37
III.A2 Approche théorique de la DFT et la méthode FPLAPW	37
III.3 La méthode FP-LAPW	39
III.4 Le code Wien2k	40

Partie A

III.A1	Introduction	41
III.A	Les matériaux chalcogenides	41
III.A.1	Propriétés structurales des composés chalcogénides	41
III.A.2	Propriétés électroniques.....	43
III.A.2 a)	Structure de bande des différents composés	43
III.A.2.b)	Densité d'états électroniques.....	43
III.A.3	Propriétés optiques des composés ASnS_3 ($A = \text{Ba, Ca, Sr}$).....	45
III.A.3 a)	La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$	45
III.A.3 b)	La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$	46
III.A.3 c)	Le coefficient d'absorption.....	48
III.A.3 d)	Indice de réfraction et coefficient d'extinction	49
III.A.3 e)	La réflectivité	52

Partie B

III.B.1	Présentation des composés BaZrS_3 et BaZrSe_3 et leurs alliages	52
III.B.2	Détails de calcul.....	52
III.B.3	Propriétés structurales des composées BaZrS_3 et BaZrSe_3 et leurs alliages.....	54
III.B.4	Propriétés élastiques et la stabilité mécanique	57
III.B.5	Propriétés dynamiques	60
III.B.6	Propriétés électroniques et la masse effective des porteurs de charge	63
III.B.7	Propriétés optiques.....	69
III.B.7.1	Fonction diélectrique.....	69
III.B.7.2	Coefficient d'absorption et bande interdite optique	71
III.B.7.3	Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	72
III.B.7.4	La réflectivité et la conductivité optique.....	74

III.B.8 Propriétés thermiques.....	77
III.B.9 Conclusion	80
CONCLUSION GENERALE	81
REFERENCES	83

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Fig.I.1: Cristaux naturels de pérovskite (CaTiO_3) sur matrice.

Fig.I.2: Représentation schématique de la structure cristalline de type pérovskite ABX_3 .

Fig.I.3: Schéma illustrant les différentes méthodes de synthèse utilisées pour la préparation du BaZrS_3 et des composés apparentés.

Fig.I.4: Structure de la pérovskite chalcogénide $\text{AB}(\text{S},\text{Se})_3$, avec les éléments pouvant occuper les sites cationiques A et B.

Fig.I.5: Schéma illustrant les propriétés caractéristiques des pérovskites chalcogénides.

Fig.I.6 : Diverses applications des pérovskites chalcogénides.

CHAPITRE II :

Fig.II.1: Évolution des performances de différentes technologies au cours du temps.

Fig.II.2: Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire avec des contacts sélectifs pour les électrons et les trous.

Fig.II.3: Représentation schématique des courbes J-V en conditions d'obscurité et d'éclairement. Le rectangle rouge représente la puissance maximale délivrée par une cellule. Le rectangle bleu correspond à la puissance maximale produite par une cellule idéale (P_{th}). Le rapport des aires des deux rectangles définit le facteur de forme (FF).

Fig.II.4: (a) Structure d'une cellule solaire à pérovskite ; **(b)** Diagramme de la structure de bandes électroniques et principe de fonctionnement.

Fig.II.5: Différentes configurations de dispositifs des cellules solaires à pérovskite.

Fig.II.6: Schéma illustrant les propriétés optoélectroniques potentielles et les applications typiques des pérovskites AMX_3 (acronymes : QD : boîtes quantiques, NW : nanofils, NR : nanobâtonnets, NC : nanocristaux, MC : cristaux à l'échelle millimétrique, NP : nanoparticules, PL : photoluminescence, EL : électroluminescence, LEDs : diodes électroluminescentes, FET : transistors à effet de champ et LECs : cellules électrochimiques électroluminescentes).

CHAPITRE III :

Partie A :

Fig.III.A.1.a : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.1.b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.1.c : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau SrSnS_3 .

Fig.III.A.2.a : Densité des états du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.2.b : Densité des états du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.2.c : Densité des états du matériau SrSnS_3 .

Fig.III.A.3.a : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.3.b : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.3.c : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau SrSnS_3 .

Fig.III.A.4.a : Coefficient d'absorption du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.4.b : Coefficient d'absorption du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.4.c : Coefficient d'absorption du matériau SrSnS_3 .

Fig.III.A.5.a : L'indice de réfraction du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.5.b : L'indice de réfraction du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.5.c : L'indice de réfraction du matériau SrSnS_3 .

Fig.III.A.6.a : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.6.b : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.6.c : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau SrSnS_3 .

Fig.III.A.7.a : La Réflectivité $R(\omega)$ du matériau BaSnS_3 .

Fig.III.A.7.b : La Réflectivité $R(\omega)$ du matériau CaSnS_3 .

Fig.III.A.7.c : La Réflectivité $R(\omega)$ du matériau SrSnS_3 .

Partie B :

Fig.III.B.1 : Structure cristalline de (a, d) BaZrS_3 et BaZrSe_3 purs et (b, c) BaZrS_2Se et BaZrSSe_2 .

Fig.III.B.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig.III.B.3.a : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrS_3 .

Fig.III.B.3.b : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrS_2Se .

Fig.III.B.3.c : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrSSe_2 .

Fig.III.B.3.d : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrSe_3 .

Fig.III.B.4.a : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrS_3 .

Fig.III.B.4.b : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrS_2Se .

Fig.III.B.4.c : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrSSe_2 .

Fig.III.B.4.d : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrSe_3 .

Fig.III.B.5.a : Densités d'états totales et partielles de BaZrS_3 et BaZrS_2Se .

Fig.III.B.5.b : Densités d'états totales et partielles de BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig.III.B.6 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig.III.B.7 : Coefficient d'absorption de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig.III.B.8 : Bande interdite optique de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig.III.B.9 : Indice de refraction $n(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig. III.B.10 : Coefficient d'extinction $K(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig. III.B.11 : Réflectivité $R(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig. III.B.12 : Conductivité optique $\sigma(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Fig. III.B.13 : (a) Variation du volume, (b) Module de compressibilité B des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1, 2$ and 3) en fonction de la température, sous différentes pressions.

Fig. III.B.14 : (a, b) Capacités calorifiques C_v et C_p des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1, 2$ and 3) en fonction de la température, sous différentes pressions.

Fig. III.B.15 : (a) Coefficient de dilatation thermique α , (b) Température de Debye Θ_D des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1, 2$ and 3) en fonction de la température, sous différentes pressions.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Aperçu sur les matériaux chalcopyrites

Tableau I.1 : Tableau comparatif des familles de pérovskites.

Tableau I.2 : Tableau des paramètres cristallins.

Tableau I.3 : Propriétés et applications des pérovskites chalcogénides.

CHAPITRE III :

Partie A :

Tableau III.A.1 : Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour les composés $ASnS_3$ (A = Ba, Ca et Sr).

Tableau.III.A.2 : Valeurs calculées de l'énergie de Gap E_g de $BaSnS_3$, $CaSnS_3$ et $SrSnS_3$ en utilisant l'approche GGA-PBE et mBJ.

Partie B :

Tableau.III.B.1 : Valeurs calculées, analytiques et expérimentales des constantes de réseau a_0 , b_0 et c_0 , du volume V_0 , du module de compressibilité B_0 , de la dérivée de pression du module de compressibilité B_0' de $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSe_2S$, and $BaZrSe_3$.

Tableau.III.B.2 Constantes élastiques C_{ij} de $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ et $BaZrSe_3$ en orthorhombique.

Tableau.III.B.3 : les valeurs du module de compressibilité B_X (GPa), v_X (GPa), le module de cisaillement G_X (GPa), le coefficient de Poisson ν_X (GPa), le rapport des modules de Pugh B_X/G_X of $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ et $BaZrSe_3$ en orthorhombique.

Tableau.III.B.4 : Valeurs calculées, analytiques et expérimentales de l'énergie de Gap E_g de $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ and $BaZrSe_3$ en utilisant l'approche GGA-PBE et mBJ.

Tableau.III.B.5 : Masses effectives des porteurs calculées, $m_e^*(m_0)$ et $m_h^*(m_0)$, au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence, respectivement, pour $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ et $BaZrSe_3$, en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation mBJ.

Tableu.III.B.6 Points critiques dans les courbes de $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $\alpha(\omega)$ et $n(\omega)$ pour $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ et $BaZrSe_3$.

Tableu.III.B.7 : Valeurs statiques ($\varepsilon_1(0)$, $n(0)$ et $R(0)$ et points critiques ($\varepsilon_1(\omega)=0$, $K(\omega)$, $\sigma(\omega)=0$ et $\alpha(\omega)$) pour $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ et $BaZrSe_3$.

Introduction générale

Les énergies renouvelables sont aujourd'hui au cœur des solutions face aux défis énergétiques, environnementaux et climatiques. Leur développement dépend fortement de l'évolution des matériaux utilisés dans les dispositifs de conversion, de stockage et de transport de l'énergie. De ce fait, les sciences des matériaux occupent une place stratégique, en fournissant les connaissances et outils nécessaires pour concevoir des matériaux plus performants, durables, et adaptés aux nouvelles exigences technologiques.

La compréhension approfondie des propriétés des matériaux, depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle macroscopique, est indispensable pour optimiser le rendement des technologies vertes telles que les cellules photovoltaïques, les batteries, les supercondensateurs et les matériaux thermoélectriques. Cette amélioration des performances repose notamment sur l'intégration croissante de la modélisation numérique. En particulier, les simulations *ab initio*, opérant à l'échelle atomique, permettent d'explorer et de prédire le comportement des matériaux dans des conditions extrêmes ou complexes, là où l'expérimentation seule reste limitée ou coûteuse.

Au cours des deux dernières décennies, l'amélioration de la puissance de calcul et le raffinement des modèles théoriques ont permis de concevoir des matériaux aux propriétés inédites, qui n'existent pas dans la nature. L'objectif est double : d'une part, interpréter les résultats expérimentaux et d'autre part, guider la synthèse de nouveaux matériaux à fort potentiel pour les technologies énergétiques.

Parmi les approches les plus utilisées, les méthodes quantiques telles que Hartree et Hartree-Fock ont constitué des étapes importantes, mais présentent des limites, notamment en matière de corrélation électronique et de charge computationnelle. C'est dans ce contexte que s'est imposée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui permet de traiter des systèmes complexes en se basant uniquement sur la densité électronique.

Dans le domaine des énergies renouvelables, l'utilisation de méthodes *ab initio*, comme la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), est particulièrement

pertinente. Elle permet une modélisation précise des matériaux utilisés, par exemple dans les couches actives des cellules solaires. Ces outils jouent ainsi un rôle fondamental dans l'innovation des matériaux pour une transition énergétique durable.

Parmi les familles de matériaux pour la conversion solaire, les pérovskites de formule ABX_3 occupent aujourd'hui une place centrale. Elles combinent des propriétés optoélectroniques remarquables, une facilité de fabrication et une performance énergétique croissante [1] [2]. Une étude récente sur les matériaux halogénés ABX_3 souligne leurs propriétés fortement améliorées pour le photovoltaïque, grâce à des avancées en stabilité, efficacité et évolutivité [2].

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche de matériaux semi-conducteurs alternatifs pour les technologies photovoltaïques et optoélectroniques de nouvelle génération. Nous nous sommes intéressés à une classe particulière de composés de type pérovskite ABX_3 , dans lesquels les anions classiques (oxydes ou halogènes) sont remplacés par des chalcogènes tels que le soufre (S) et le sélénium (Se). Ces chalcogénides pérovskites, bien que connus, continuent d'attirer l'attention de la communauté scientifique en raison de leur bande interdite directe modulable, de leur fort pouvoir d'absorption optique, et de leur bonne stabilité thermique et chimique, tout en étant dépourvus de composants toxiques. Ces caractéristiques en font des candidats prometteurs pour remplacer les pérovskites à base de plomb dans les cellules solaires.

L'objectif principal de cette thèse est d'explorer, par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de deux séries de composés chalcogénides de type pérovskite:

Les composés $ASnS_3$ avec ($A = Ba, Ca$ et Sr) : cette première partie vise à analyser l'effet du cation alcalino-terreux sur les propriétés fondamentales du matériau, notamment la structure cristalline, la bande interdite et les performances optiques.

Les composés $BaZrS_{3-x}Se_x$ avec ($x = 0,1,2,3$) : la seconde partie s'intéresse à l'impact de la substitution progressive du soufre par le sélénium, permettant de moduler finement les propriétés électroniques et optiques, d'élargir la plage d'absorption dans le visible et l'infrarouge, et de garantir une stabilité adaptée aux conditions de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques.

L'optimisation de ces propriétés passe non seulement par la substitution chimique ciblée, mais aussi par l'application de contraintes mécaniques ou de pressions, qui influent directement sur la géométrie du réseau cristallin et par conséquent sur la structure de bande

et la mobilité des porteurs. Ces approches ouvrent la voie au développement d'une nouvelle génération de matériaux semi-conducteurs stables, performants et respectueux de l'environnement.

Les composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$, cristallisant dans une structure orthorhombique de type Pnma, montrent une évolution continue de la bande interdite, le gap décroît de 1,610 eV pour BaZrS_3 à 1,442 eV pour BaZrS_2Se , puis à 1,229 eV pour BaZrSSe_2 , et atteint 1,258 eV pour BaZrSe_3 , selon les calculs effectués avec l'approximation mBJ. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales récentes, et se situent dans l'intervalle optimal pour les applications photovoltaïques (absorbeur principal ou cellule tandem).

L'intérêt de la substitution chimique du soufre par le sélénium réside dans sa capacité à moduler finement les propriétés électroniques et optiques, tout en préservant la stabilité cristalline et en évitant l'introduction d'éléments problématiques. Cette modification affecte la structure locale (distorsions octaédriques, angles Zr-X-Zr), influençant directement la mobilité des porteurs et l'absorption optique.

Les pérovskites chalcogénides $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ représentent une alternative prometteuse aux pérovskites halogénures hybrides pour les applications optoélectroniques, notamment en raison de leur excellente stabilité chimique et thermique. Contrairement aux halogénures hybrides, leur structure entièrement inorganique confère une résistance accrue à l'humidité, à la chaleur et à l'irradiation lumineuse. Par ailleurs, l'absence d'éléments toxiques et l'utilisation de constituants relativement abondants renforcent leur intérêt pour des applications durables. Néanmoins, malgré des avancées récentes visant à réduire les températures de synthèse et de dépôt, leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques reste plus complexe que celle des pérovskites halogénures, ce qui limite encore leur intégration industrielle.

Plusieurs travaux récents confirment ces résultats :

Agarwal et al. (2025) ont souligné l'intérêt des chalcogénides pérovskites comme BaZrS_3 , en mettant en avant leur fort coefficient d'absorption, leur excellente stabilité aérienne et thermique, et leur structure Pnma adaptée aux applications solaires [3]

Comparotto (2025) a montré qu'il est possible de fabriquer des films minces de BaZrS_3 en utilisant la pulvérisation suivie d'un traitement thermique [4].

Enfin, Ye et al. (2024) ont montré que la substitution anionique contrôlée $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ permet de conserver la phase orthorhombique tout en modulant le gap optique[5].

Dans ce contexte, cette étude vise à prédire l'évolution des propriétés des composées BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 , et à évaluer leur potentiel comme matériaux

absorbants dans les dispositifs photovoltaïques. Une attention particulière est accordée à l'influence de la fonctionnelle d'échange-corrélation (GGA-PBE et mBJ), à l'analyse du caractère direct ou indirect de la bande interdite, à l'alignement des bandes, ainsi qu'aux propriétés mécaniques, dynamiques et thermodynamiques des composés.

Cette étude est structurée en trois chapitres. :

Chapitre I : Le Chapitre I présente un état de l'art approfondi sur les matériaux à structure pérovskite, en mettant l'accent sur les pérovskites chalcogénides et leurs alliages. Il propose une classification des différentes familles de pérovskites (oxydes, halogénées, chalcogénides, hybrides), suivie d'une description de leur structure cristalline, avec un focus sur la phase orthorhombique Pnma, typique de plusieurs chalcogénides.

Le chapitre aborde également les notions d'alliages anioniques, cationiques et combinés, en précisant leurs rôles dans l'ajustement des propriétés des matériaux. Il se termine par une présentation des applications potentielles des pérovskites chalcogénides, notamment dans les domaines du photovoltaïque et de l'optoélectronique, avec un intérêt particulier pour les matériaux sans plomb, non toxiques et adaptés aux technologies durables.

Chapitre II : Ce Chapitre est consacré à l'étude des applications des matériaux pérovskites dans le domaine de l'énergie solaire et de l'optoélectronique, en mettant l'accent sur les dispositifs à base de pérovskites chalcogénides.

Après une introduction au fonctionnement général des cellules solaires, le chapitre retrace brièvement leur évolution historique, les principes de conversion photovoltaïque, ainsi que les méthodes de caractérisation des performances. Une attention particulière est portée aux cellules à absorbeur pérovskite, dont les performances et la flexibilité en font des candidats sérieux pour les technologies à faible impact environnemental.

Ce chapitre aborde ensuite d'autres applications optoélectroniques des pérovskites, telles que les diodes électroluminescentes (LEDs), les lasers, les photodétecteurs et les transistors à effet de champ (FETs), en mettant en évidence les critères de sélection des matériaux selon chaque application.

Enfin, une section est consacrée aux cellules solaires à couches minces inorganiques chalcogénides, en lien direct avec les matériaux étudiés dans ce travail. Les stratégies d'optimisation des performances, comme la substitution anionique ($S^{2-} \rightarrow Se^{2-}$), sont discutées pour leur potentiel à améliorer les propriétés électroniques et optiques des pérovskites chalcogénides en vue d'une meilleure intégration dans les dispositifs solaires.

Le chapitre III constitue le cœur de cette thèse, en regroupant l'ensemble des résultats issus de l'étude théorique des pérovskites chalcogénides. Il débute par une introduction aux bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que des outils de calcul utilisés, notamment la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. L'accent est mis sur le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation, en particulier mBJ, afin d'améliorer la précision des calculs de structure de bande.

Dans la première partie, une étude comparative est menée sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ASnS_3 avec ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$ et Sr), mettant en lumière leurs potentialités pour des applications photovoltaïques. La seconde partie s'intéresse plus spécifiquement à la série $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$, en analysant l'effet de la substitution anionique progressive $\text{S} \leftrightarrow \text{Se}$ sur un large éventail de propriétés : stabilité mécanique et dynamique, bande interdite, densité d'états, absorption, réflectivité et comportements thermiques. Une attention particulière est accordée à l'influence de la composition chimique sur les propriétés optiques et électroniques, dans le but d'optimiser l'intégration de ces matériaux dans les cellules solaires à couches minces. Les résultats obtenus sont systématiquement comparés aux données disponibles dans la littérature, afin d'évaluer la fiabilité des méthodes utilisées et d'en identifier les éventuelles limites.

Enfin, une conclusion générale synthétise les principaux résultats de l'étude, met en lumière les tendances observées, et propose des perspectives pour le développement futur de nouveaux matériaux chalcogénides optimisés pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

Chapitre I

I.1 Introduction

Les matériaux à structure pérovskite ont révolutionné le domaine du photovoltaïque depuis l'émergence des pérovskites halogénées au plomb ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ notamment), en raison de leur rendement énergétique élevé, leur faible coût de fabrication et leur variabilité structurelle [6][7]. Toutefois, leur instabilité en présence d'humidité et de chaleur, ainsi que la toxicité du plomb, limitent leur industrialisation.

Face à ces contraintes, les pérovskites chalcogénides (CPs) apparaissent comme une alternative sérieuse, combinant stabilité thermochimique, abondance des éléments et propriétés optoélectroniques prometteuses [8]. Les CPs de type ABX_3 , où A est un cation alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca...), B est un cation métallique (Zr, Hf, Ti, Sn...) et X un chalcogène (S, Se), possèdent une structure cristalline proche des pérovskites classiques mais sans halogène ni métal toxique [9][10]

I.2 Les pérovskites

Le terme pérovskite fait référence à une structure cristalline particulière. À l'origine, la pérovskite est un minéral de composition CaTiO_3 (**Fig. I.1**), découvert en 1839 par Gustav Rose dans les montagnes de l'Oural en Russie et nommé en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perovskite [11]. en 1926, Victor Goldschmidt a décrit pour la première fois la structure cristallographique caractéristique de ce type de matériaux et l'appellation pérovskite a ensuite été généralisée pour désigner une vaste famille de composés présentant la même structure cristallographique[12]. Ces matériaux adoptent une formule générale ABX_3 , où A et B sont des cations de tailles différentes et X un anion (souvent O, Cl, Br, I, S ou Se). Dans la phase cubique idéale, le cation B occupe le centre de l'octaèdre formé par six anions X, le cation A se situe aux sommets du cube, et les anions X se placent sur les faces. Cette structure permet aux pérovskites une grande variabilité chimique, permettant d'ajuster avec précision leurs propriétés électroniques, optiques et structurales. La figure **I.2** représente la structure cristalline de type pérovskite ABX_3 dans laquelle les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X des couches adjacentes.

Historiquement, les pérovskites oxydes ont été étudiées pour leurs comportements magnétiques remarquables [13]. L'utilisation des pérovskites halogénées au plomb dans le photovoltaïque a débuté en 2009 avec les premières recherches de Kojima et al., qui ont

démontré pour la première fois leur potentiel comme matériaux absorbants [6]. La même année, la première cellule solaire à pérovskite (PSC) a été effectivement fabriquée en utilisant une couche de pérovskite comme absorbeur[6] ; depuis, l'efficacité est passée d'environ 3,81 % à > 23 %, déclenchant une véritable révolution dans la recherche photovoltaïque [14].

Pour qu'une structure de type pérovskite ABX_3 soit stable, l'équilibre de charge doit être respecté, soit $n(A) + n(B) = 3n(X)$, où n représente la valence des ions A, B et X [15]. La stabilité cristallographique est ensuite contrôlée par deux facteurs :

Le facteur de tolérance, défini par :
$$t = \frac{(R_A + R_X)}{[\sqrt{2} (R_B + R_X)]} \quad (1)$$

Et le facteur octaédrique :
$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (2)$$

Où R_A , R_B et R_X représentent respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et X [16][17]. les pérovskites stables vérifient $0,81 < t < 1,11$ et $0,44 < \mu < 0,9$ [18]. Quand $t \approx 1$, la structure cubique idéale se forme ; pour $t \approx 0,8$, des phases tétraogonales, orthorhombiques ou rhomboédriques apparaissent, tandis que $t > 1$ indique un cation A trop grand et $t < 0,8$ un cation A trop petit pour la formation de la pérovskite [16][19][20]. En pratique, les composés halogénés à base de plomb offrent un faible coût, une bonne solubilité et une forte absorption optique : une couche d'environ 300-500 nm permet d'absorber la majeure partie du spectre visible [21]. Néanmoins, leur instabilité et la toxicité du plomb constituent des obstacles majeurs à leur industrialisation. D'où l'intérêt croissant pour les pérovskites chalcogénides (à base de sulfures ou sélénures), plus robustes et potentiellement plus écologiques, présentant une meilleure stabilité thermique et chimique [22].



Fig. I.1. Cristaux naturels de pérovskite ($CaTiO_3$) sur matrice[23]

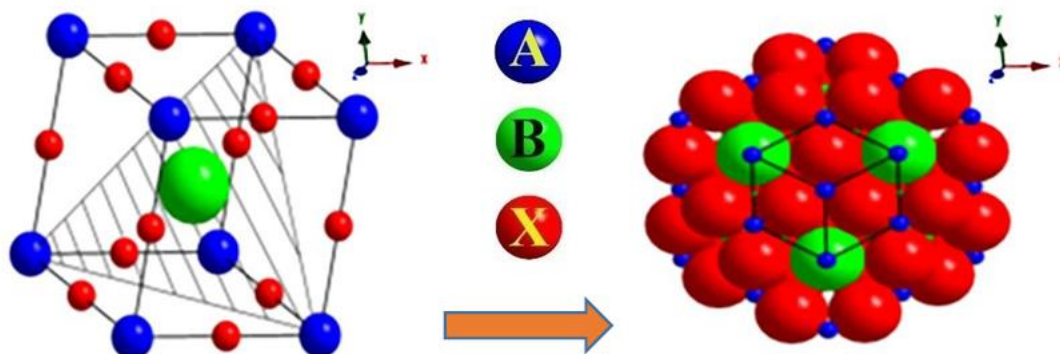


Fig. I.2. Représentation schématique de la structure cristalline de type pérovskite ABX_3 [24].

I.2.1 Les familles des pérovskites

Les matériaux à structure pérovskite sont généralement de formule ABX_3 . Selon la nature de A, B et X, plusieurs familles peuvent être distinguées :

I.2.1.1 Pérovskites oxydes (ABO_3)

Ces composés appartiennent à la famille bien établie des pérovskites oxydes (ABO_3). Des matériaux tels que $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ ou $LaMnO_3$ sont particulièrement connus pour leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, qui les rendent utiles dans des dispositifs fonctionnels comme les capteurs ou les mémoires [13]. Par ailleurs, leur structure cristalline stable autorise une grande flexibilité de composition, notamment par dopage ciblé sur les sites A et B, ce qui permet d'ajuster finement leurs performances fonctionnelles. Ces caractéristiques en font des candidats prometteurs pour des applications dans l'électrolyse de l'eau ainsi que dans le stockage et la conversion d'énergie, en particulier dans les technologies durables [25].

I.2.1.2 Pérovskites halogénées (ABX_3 , $X = Cl, Br, I$)

Principalement hybrides (métal organique/inorganique), ces pérovskites, telles que $MAPbI_3$ ou $CsPbBr_3$, sont utilisées intensivement en photovoltaïque et optoélectronique. Leur haut rendement de conversion, leur absorption efficace du spectre solaire ainsi que leur facilité de fabrication en couches minces ont été largement démontrés, notamment dans le cadre des cellules solaires à base de pérovskites halogénées ($X = Cl, Br, I$) [26]. Ces performances remarquables, combinées à une grande flexibilité de conception (cristaux 3D, structures 2D, nanocristaux), sont largement documentées dans la littérature spécialisée, en particulier dans les revues traitant des interfaces, de la stabilité et de l'optimisation optoélectronique [27].

I.2.1.3 Pérovskites chalcogénides (ABX_3 , $X = S^{2-}, Se^{2-}$)

Les pérovskites chalcogénides, telles que $BaZrS_3$, $BaHfS_3$, $CaZrS_3$ et $SrTiS_3$, constituent une famille émergente thermiquement stable. Ces composés, ne contenant pas d'éléments hautement toxiques comme le Cd ou le Tl, présentent un potentiel de toxicité nettement inférieur à celui des pérovskites au plomb. Ils affichent un coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1} , ce qui les rend prometteurs pour des applications photovoltaïques [3].

Une revue récente détaille précisément la synthèse (solide, solution, dépôt), les propriétés optiques/électroniques et la stabilité de $BaZrS_3$ et composés apparentés ($BaHfS_3$, $BaTiS_3$), tout en discutant des applications en photovoltaïque, photodétection, piézoélectricité ou thermoélectricité [3]. Par ailleurs, Roman Bystrický et al. (2024) ont comparé la stabilité thermique de chalcogénides tels que $BaZrS_3$, $\beta\text{-SrZrS}_3$, $BaHfS_3$ et $SrHfS_3$ à celle des pérovskites halogénées ($MAPbI_3$ et $CsPbI_3$), et ont montré que ces chalcogénides ne subissent pas de changement de phase ni de composition jusqu'à au moins de 450°C , alors que les halogénures se décomposent à des températures bien plus basses ($\sim <300^\circ\text{C}$), soulignant ainsi leur avantage en conditions extrêmes [8].

Le schéma des différentes méthodes de synthèse utilisées pour la préparation de $BaZrS_3$ et de composés apparentés est présenté dans la Fig. I.3 d'Agarwal et al. [3].

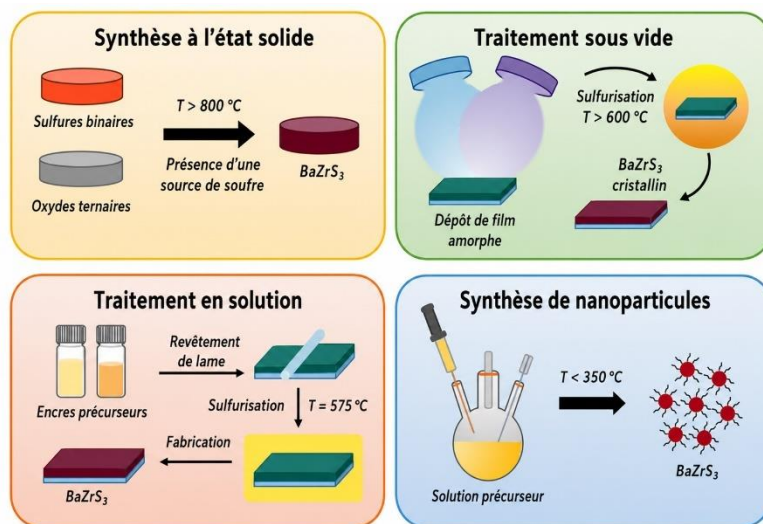


Fig.I.3. Schéma illustrant les différentes méthodes de synthèse utilisées pour la préparation du $BaZrS_3$ et des composés apparentés [3]

I.2.1.4 Doubles pérovskites et pérovskites hybrides ($A_2BB'X_6$)

Les doubles pérovskites de formule $A_2BB'X_6$ (ex. $Cs_2AgBiBr_6$) ainsi que les structures hybrides organiques/inorganiques attirent une attention croissante en raison de leurs propriétés optoélectroniques ajustables et de leur stabilité cristalline renforcée. Certaines variantes de doubles pérovskites sans plomb montrent un fort potentiel pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque, grâce à des propriétés optiques ajustables, comme l'illustrent les composés $Cs_2BiAgCl_6$ et similaires [28].

Tableau I.1 : Tableau comparatif des familles de pérovskites.

Famille	Formule générique	Anion X	Exemple	Band Gap (eV)	Stabilité chimique	Toxicité Pb	Références
Oxydes	ABO_3	O^{2-}	$CaTiO_3$	1.5 – 3.5	Très élevée	Non	[29]
Halogénures	ABX_3	Cl^- , Br^- , I^-	$MAPbI_3$	1.5 – 2.3	Faible	Oui	[6] [30]
Chalcogénides	ABX_3	S^{2-} , Se^{2-}	$BaZrS_3$	1.1 – 2.0	Élevée	Non	[31][32]
Doubles pérovskites	$A_2B'B''X_6$	Cl^- , Br^- , I^-	$Cs_2AgBiBr_6$	1.8 – 2.2	Élevée	Non	[28]

I.3 Cristallographie et propriétés physiques des pérovskites chalcogénides

I.3.1 Structure cristalline générale des pérovskites chalcogénides

Les pérovskites chalcogénides (CPs) de formule générale ABX_3 ($X = S^{2-}, Se^{2-}$) sont des analogues structuraux des pérovskites oxydes, dans lesquels l'oxygène est remplacé par un chalcogène [31].

Elles se composent d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par leurs sommets, où le site B est occupé par un cation tétravalent de transition ou post-transition (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+}) et le site A par un cation alcalino-terreux ou de grand rayon ionique (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) [33].

La structure idéale cubique (Pm-3m) peut subir des distorsions rotationnelles et inclinaisons des octaèdres selon la taille relative des ions A et B, menant à des phases tétragonales ou orthorhombiques de type $GdFeO_3$ (Pnma), ou encore à des phases hexagonales ($P6_3/mmc$) et monoclinique. La stabilité relative de ces phases dépend fortement des conditions de synthèse et de la température [22]

Ces distorsions modifient l'angle B-X-B, ce qui influence le recouvrement orbital, la largeur de bande et le gap électronique, généralement compris entre 1,1 et 2,0 eV selon la

composition et la structure [34]. Par exemple, BaZrS_3 adopte une phase orthorhombique stable, favorisant un gap direct [22].

Tableau I.2 : Tableau des paramètres cristallins.

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Références
BaZrS_3	Orthorhombique	Pnma	7.04	9.98	7.05	[35]
SrZrS_3	Orthorhombique	Pnma	7.09	9.91	7.11	[36]
CaZrS_3	Orthorhombique	Pnma	6.95	9.82	6.97	[34]
SrHfS_3	Orthorhombique	Pnma	7.12	9.94	7.15	[37]

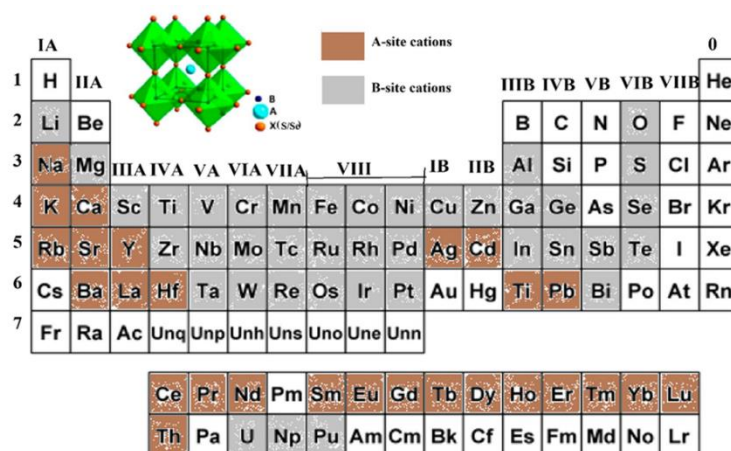


Fig.I.4 Structure de la pérovskite chalcogénide $\text{AB}(\text{S},\text{Se})_3$, avec les éléments pouvant occuper les sites cationiques A et B [38]

I.3.1 Propriétés générales des pérovskites chalcogénides

Les pérovskites chalcogénides possèdent plusieurs caractéristiques attractives pour les applications optoélectroniques[39][35]. Certaines compositions possèdent un gap électronique direct et ajustable, permettant de moduler finement l'énergie de la bande interdite en fonction du choix du cation B (Ti, Zr, Hf) ou du chalcogène (S, Se). Par exemple, la substitution $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ réduit le gap et étend l'absorption vers l'infrarouge [39][34]. La plage typique des gaps s'étend de 1,1 à 2,1 eV, ce qui les rend compatibles avec les dispositifs photovoltaïques à couches minces ou en tandem[3].

Leurs propriétés optoélectroniques sont renforcées par une forte absorption optique, avec des coefficients supérieurs à 10^5 cm^{-1} dans le visible [39][34][22], et par une bonne mobilité des porteurs, grâce à des masses effectives modérées issues du recouvrement orbital entre les orbitales p et les orbitales d du métal de transition [3]. Elles se distinguent aussi par une stabilité chimique élevée, résistant à l'humidité, à l'oxydation et à la chaleur, ainsi que

par l'absence de plomb, réduisant l'impact environnemental par rapport aux AMX_3 halogénés[35].

I.3.1.1 Exemple représentatif : BaZrS_3

Le BaZrS_3 est l'un des chalcogénides pérovskites les plus étudiés [34][35]. Il cristallise dans un système orthorhombique (Pnma), dérivé de la structure cubique par rotation des octaèdres ZrS_6 [35].

Paramètres cristallins : $a = 7,04 \text{ \AA}$; $b = 9,98 \text{ \AA}$; $c = 7,05 \text{ \AA}$ [35].

Organisation atomique : les octaèdres ZrS_6 partagent leurs sommets pour former un réseau tridimensionnel et les cations Ba^{2+} occupent les cavités formées par les anions S^{2-} .

Propriétés spécifiques :

- Gap direct adapté au photovoltaïque à couche mince [34].
- Forte absorption sur l'ensemble du spectre visible [34][22].
- Stabilité chimique confirmée contre l'humidité et l'oxydation[35].
- Stabilité mécanique sous pression jusqu'à plusieurs GPa, sans changement de phase majeur [32].
- Potentiel élevé pour la photodétection et l'optoélectronique intégrée [34][35].

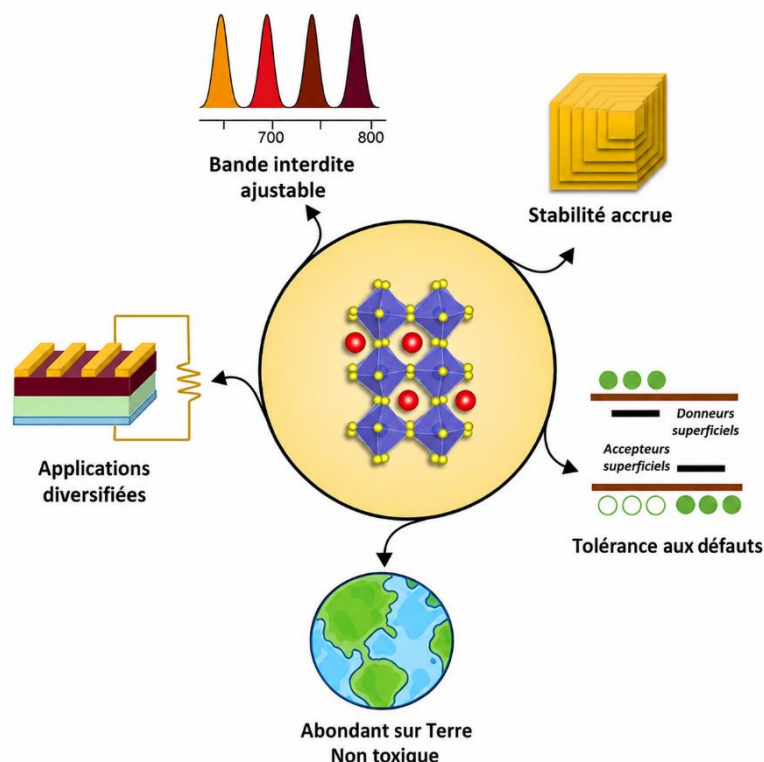


Fig.I.5 Schéma illustrant les propriétés caractéristiques des pérovskites chalcogénides [3].

I.4 Les matériaux pérovskites et leurs alliages

Ces dernières années, de nombreux travaux se sont concentrés sur l'ajustement fin de la structure électronique des pérovskites chalcogénides (CPs) par substitution chimique au niveau des sites B (cation métallique) et X (anion chalcogène). Cette stratégie, inspirée de l'ajustement de bande dans les pérovskites halogénées, s'avère particulièrement efficace pour moduler le gap électronique, améliorer la mobilité des porteurs et optimiser l'absorption optique dans la région visible et proche infrarouge.

I.4.1 Alliages anioniques ($S^{2-} \rightarrow Se^{2-}$)

L'alliage anionique consistant à substituer partiellement ou totalement le soufre (S^{2-}) par le sélénium (Se^{2-}) est l'une des stratégies les plus étudiées pour ajuster le gap électronique des pérovskites chalcogénides. Cette approche exploite le fait que les orbitales Se-4p sont plus hautes en énergie que les S-3p, ce qui provoque une réduction de la largeur de bande interdite et un déplacement de l'absorption optique vers le proche infrarouge, tout en conservant la connectivité tridimensionnelle des octaèdres BX_6 dans la structure pérovskite.

Des études combinant modélisations ab initio et expériences ont montré que l'alliage anionique $S^{2-} \rightarrow Se^{2-}$ dans les composés ABX_3 ($A = Ba, Ca$; $B = Zr, Hf$; $X = S, Se$) entraîne une réduction systématique de l'énergie de bande interdite grâce à la montée en énergie des orbitales Se-4p, tout en conservant la structure pérovskite sur une large plage de compositions.

Un cas représentatif est la série $CaHfS_{3-x}Se_x$, étudiée récemment par Adhikari et al. (2025) [40], où la substitution progressive du soufre par le sélénium permet de moduler la bande interdite dans la plage 1,3–2,7 eV tout en améliorant le transport des trous, sans altérer la connectivité tridimensionnelle des octaèdres HfX_6 .

De manière analogue, la série $BaZrS_{3-x}Se_x$, qui constitue l'objet de ce travail de thèse, a été largement explorée dans le domaine photovoltaïque. L'échange anionique ou la synthèse directe permettent d'y obtenir des gaps ajustables, tout en conservant le groupe d'espace Pnma et en présentant une photoconductivité significativement améliorée.

I.4.2 Alliage cationique

La substitution partielle ou totale du cation B (métal de transition ou post-transition) dans les pérovskites chalcogénides ABX_3 ($A = Ba, Ca, Sr$; $B = Zr, Hf, Ti, Sn$; $X = S, Se$) constitue une stratégie efficace pour ajuster les propriétés électroniques et optiques.

Contrairement à la substitution anionique, qui agit principalement sur la position de la bande de valence à travers les orbitales p du chalcogène, la substitution au site B influence directement la bande de conduction en modifiant la nature et l'énergie des orbitales d du métal de transition, ce qui affecte la largeur de bande interdite et la dispersion des bandes.

Wei et al. [41] ont montré que, dans le système $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$, l'introduction d'une faible proportion de Ti ($x \approx 0,1$) réduit la bande interdite de 1,78 eV à 1,51 eV, plaçant ce matériau dans la gamme optimale pour les cellules solaires.

Les calculs de Chami et al. (2021) sur $\text{BaHf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_3$ confirment que la variation de x permet d'ajuster E_g dans la plage 1,5–1,9 eV tout en conservant la structure orthorhombique Pnma [42]

Pour les alliages à base de Sn, tels que $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$, Chami et al. (2023) ont montré que l'introduction de Sn réduit l'énergie de la bande interdite, passant de 1,55 à 0,96 eV pour $x \leq 0,25$, tout en modifiant la densité d'états près du bord de conduction, améliorant ainsi l'absorption dans le proche infrarouge[43].

1.4.3 Alliages combinés

La combinaison de substitutions sur les sites cationiques (A ou B) et anioniques (X) représente une stratégie prometteuse pour étendre les possibilités d'ajustement de bande dans les pérovskites chalcogénides. Contrairement aux alliages simples, cette approche permet d'agir simultanément sur la bande de valence (grâce aux orbitales du chalcogène, $\text{S}^{2-}/\text{Se}^{2-}$) et sur la bande de conduction (par les orbitales d du métal de transition, Ti, Zr, Hf, Sn), ce qui offre un contrôle plus fin des propriétés optoélectroniques.

Des études théoriques sur les pérovskites halogénées ABX_3 ont déjà montré que la co-substitution à plusieurs sites peut stabiliser de nouvelles phases, réduire la distorsion des octaèdres BX_6 et améliorer l'efficacité de conversion de puissance(PCE) au-delà de 23% grâce à l'optimisation conjointe de la structure électronique et des recombinaisons radiatives [44].

En conclusion, l'utilisation d'alliages constitue une méthode efficace pour ajuster les propriétés électroniques et optiques des pérovskites chalcogénides, rendant ces matériaux très attractifs pour des dispositifs photovoltaïques stables et performants.

1.5 Applications des pérovskites chalcogénides

Les pérovskites chalcogénides présentent des propriétés optoélectroniques remarquables qui les rendent attractives pour le photovoltaïque et l'optoélectronique. Elles possèdent un coefficient d'absorption optique élevé, une mobilité électronique favorable [3]

et un potentiel de toxicité réduit lié à l'absence de plomb [38]. De plus, leur bande interdite est ajustable dans une fenêtre énergétique optimale pour les applications solaires, ce qui représente un avantage pour l'efficacité de conversion photovoltaïque.

Au-delà du photovoltaïque, plusieurs travaux récents basés sur des calculs *ab initio* ont mis en évidence le potentiel des chalcogénides à base d'étain comme matériaux thermoélectriques à haute performance, ainsi que celui des chalcogénides à base d'hafnium comme semiconducteurs émetteurs de lumière verte [45].

Parmi ces matériaux, BaZrS_3 se distingue par une excellente stabilité thermique et chimique, conservée dans une large gamme de pH (3 à 13), notamment dans des conditions de photoélectrochimie [46]. Cette stabilité renforce leur intérêt pour des dispositifs fonctionnant dans des environnements difficiles.

Un aspect clé de ces matériaux est leur fort coefficient d'absorption optique, qui les rend particulièrement adaptés comme photoabsorbeurs dans les cellules solaires. Associé à des gaps électroniques favorables à la conversion photovoltaïque, cet avantage contribue à améliorer l'efficacité potentielle des dispositifs optoélectroniques [15].

Ces matériaux présentent des propriétés optoélectroniques prometteuses pour des cellules solaires stables, des dispositifs de photodétection rapide et des applications luminescentes telles que les LED ou émetteurs de lumière, comme l'ont souligné plusieurs revues récentes sur les pérovskites chalcogénides. Le Tableau I.3 récapitule certaines de ces applications.

Une autre caractéristique majeure de ces matériaux est la possibilité de moduler finement le gap électronique (bandgap). Par exemple, BaZrO_3 est un isolant avec un bandgap d'environ 5 eV, alors que BaZrS_3 (pérovskite chalcogénide) possède un bandgap nettement réduit, de l'ordre de 1,8 eV. Ce paramètre peut être ajusté par substitution cationique ou anionique, offrant une grande flexibilité de conception. À titre d'exemple, Meng et al. [47] ont synthétisé $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{S}_3$ avec un bandgap réduit à 1,43 eV, proche de la valeur optimale définie par la limite de Shockley–Queisser, qui correspond à l'efficacité maximale théorique d'une cellule solaire à jonction unique.

En comparaison, les pérovskites halogénées au plomb présentent des limitations majeures, notamment une faible stabilité en présence d'humidité ou de chaleur, ainsi qu'une toxicité liée au plomb. Zhao et al. [48] ont montré que les métaux de contact (Al, Cr, Ag) peuvent interagir chimiquement avec $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ par des réactions rédox aux interfaces, conduisant à la réduction du Pb^{2+} et à la formation de phases dégradées sous

lumière et humidité. Ces phénomènes accélèrent la décomposition du matériau et peuvent initier un cycle de dégradation continue.

À l'inverse, les pérovskites chalcogénides offrent un avantage net en termes de stabilité thermique et de résistance à l'humidité. Elles restent stables à des températures élevées (70-80 °C) et en atmosphère humide. Perera et al. [35] ont démontré que BaZrS_3 conserve sa structure après plusieurs mois d'exposition à l'air et même après un contact avec l'eau, comme l'attestent les caractérisations par diffraction des rayons X (XRD) et spectroscopie UV-visible. Swarnkar et al. [49] ont confirmé cette stabilité et montré que l'alliage ou le dopage peuvent améliorer encore les performances optoélectroniques.

Enfin, des études de sélection computationnelle basées sur des calculs *ab initio* ont permis d'identifier les compositions les plus prometteuses. Huo et al. [50] ont analysé 168 matériaux en évaluant leurs propriétés optiques, leur stabilité et les masses effectives des porteurs de charge, identifiant BaZrS_3 , BaZrSe_3 , SrZrSe_3 , SrHfS_3 et BaHfSe_3 comme candidats majeurs pour le photovoltaïque. Kuhar et al. [51] ont élargi cette liste en ajoutant SrZrS_3 , CaZrS_3 et CaHfS_3 . Par ailleurs, Sun et al. [22] ont montré que CaTiS_3 , BaZrS_3 , CaZrS_3 et CaHfSe_3 , lorsqu'ils adoptent une structure pérovskite orthorhombique déformée, présentent une mobilité des porteurs de charge supérieure à celle des phases hexagonales.

L'ensemble de ces travaux confirme le fort potentiel des pérovskites chalcogénides, en particulier celles à base de zirconium, comme matériaux alternatifs stables, performants et non toxiques pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

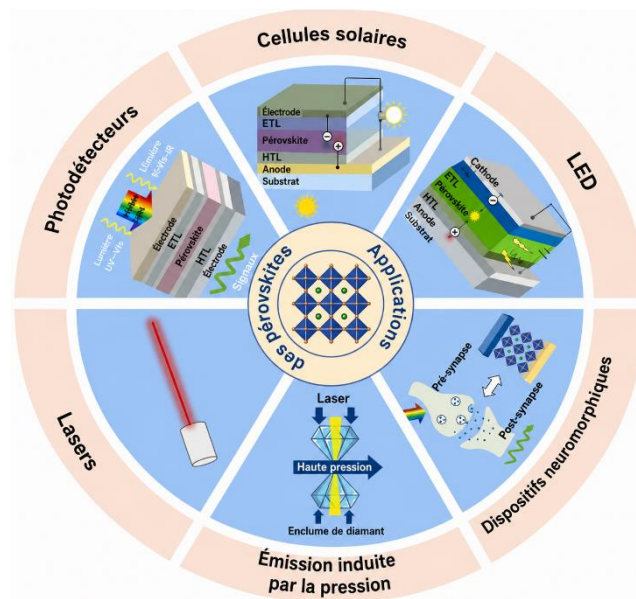


Fig.I.6 Diverses applications des pérovskites chalcogénides [52]

Tableau I.3 : Propriétés et applications des pérovskites chalcogénides

Propriétés	Applications	Références
Absorption optique élevée	Cellules solaires (photovoltaïque), photodétecteurs large bande, capteurs optiques	Agarwal et al., 2025 [3]
Photoluminescence efficace (ex. $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$)	LED, sources lumineuses stables, afficheurs optiques	Niu et al., 2018 [53]
Stabilité thermique et chimique	Cellules solaires stables à long terme, dispositifs optoélectroniques durables, applications en conditions sévères	Aparajita Das et al., 2024[46]
Non-toxicité relative (absence de plomb, éléments abondants)	Photovoltaïque durable (« vert »), dispositifs photovoltaïques indoor	Mahmood et al., 2022 [38]
Bande interdite ajustable (S, Se, Te)	Cellules solaires simple jonction et tandem, photodétection spectrale (UV-Vis-IR)	Han et al., 2024 [24]
Potentiel photocatalytique	Dégradation de polluants, photoélectrocatalyse pour la production d' H_2	Han et al., 2024 [24]

I.6 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de poser les bases essentielles à la compréhension des pérovskites chalcogénides et de leurs alliages. Après une introduction générale aux pérovskites, nous avons distingué leurs différentes familles, notamment les pérovskites oxydes, halogénées, chalcogénides ainsi que les doubles.

L'analyse des matériaux et de leurs alliages a mis en lumière l'importance des substitutions anioniques et cationiques, ainsi que la combinaison de ces deux types d'alliages, comme une solution pertinente pour moduler finement les propriétés électroniques et optiques des pérovskites.

Enfin, nous avons abordé les diverses applications prometteuses de ces matériaux, notamment dans le domaine photovoltaïque, où leur stabilité et leurs performances en font des candidats sérieux.

Ainsi, ce chapitre établit un cadre clair et approfondi qui servira de fondement pour les développements théoriques et numériques présentés dans la suite de cette thèse, visant à exploiter pleinement le potentiel des pérovskites chalcogénides et de leurs alliages.

Chapitre II

II.1 Introduction

L'énergie solaire représente une ressource renouvelable majeure, capable de répondre aux besoins énergétiques croissants tout en limitant l'usage des combustibles fossiles. Les cellules photovoltaïques sont les dispositifs essentiels pour transformer directement l'énergie solaire en électricité, en exploitant l'absorption des photons pour générer des porteurs de charge dans le matériau semiconducteur.

Plusieurs technologies de cellules solaires ont été développées, allant du silicium cristallin classique aux cellules multi-jonctions, ainsi que d'autres technologies émergentes.

Les performances de ces dispositifs sont régulièrement mises à jour par des laboratoires de référence tels que le NREL et le Fraunhofer ISE, qui publient les rendements de conversion des cellules expérimentales. Actuellement, selon la base de données du NREL, les cellules multi-jonctions exposées à une lumière concentrée ont atteint plus de 47 % de conversion en laboratoire [54][55].

Les matériaux pérovskites, qu'ils soient halogénés ou chalcogénides, présentent un fort potentiel non seulement pour le photovoltaïque mais aussi pour d'autres applications optoélectroniques, telles que la photodétection et l'émission lumineuse. Cette diversité de technologies et de performances souligne l'importance croissante du développement de dispositifs solaires avancés et leur rôle dans les systèmes énergétiques du futur.

II.2 Cellule solaire

II.2.1 Évolution historique de la cellule solaire

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel, qui a observé la génération d'un courant électrique dans AgCl entre deux électrodes de platine sous illumination [56]. Quelques décennies plus tard, Adam et Day ont démontré pour la première fois l'effet photovoltaïque dans le sélénium, un semiconducteur [57].

En 1905, Albert Einstein a publié une théorie expliquant l'effet photoélectrique, pour laquelle il a reçu le prix Nobel de physique en 1921 [58]. Un siècle après les travaux de Becquerel, en 1954, Daryl Chapin, Calvin Fuller et Gerald Pearson ont développé la première cellule solaire au silicium basée sur une jonction p-n, atteignant un rendement

d'environ 6 %, marquant le début du photovoltaïque moderne[59]. La même année, l'effet photovoltaïque a également été observé dans les cristaux de CdS. [60].

Dans les années 1950-1960, les cellules solaires ont commencé à être utilisées pour les satellites (Explorer 6, 1959 ; Telstar 1, 1962), malgré un coût très élevé. La crise pétrolière des années 1970 a stimulé alors les recherches sur les alternatives au silicium. En 1971, Alferov et son équipe ont développé la première cellule du groupe III-V, basée sur le GaAs [61]. Peu après, Hovel et Woodall ont atteint un rendement de 20 % avec une cellule GaAlAs/GaAs [62].

En 1976, Carlson et Wronski ont présenté une cellule en silicium amorphe avec 2,4% de rendement, ouvrant le domaine des cellules à couches minces [63]. Pour dépasser la limite théorique d'efficacité des jonctions simples, décrite par Shockley et Queisser en 1961, l'architecture tandem a ensuite été proposée [64]. En 1985, les cellules Si simples ont atteint 20 % [65] .

En 1986, Tang a proposé la première cellule organique à faible coût [66]. Quelques années plus tard, O'Regan et Grätzel ont rapporté le concept des cellules à colorant sensibilisé (DSSC) [67]. Enfin, en 2009, Kojima et al. ont testé pour la première fois une cellule pérovskite halogénée, ouvrant une nouvelle voie de recherche [6].

Ces avancées historiques ont conduit à la diversité des technologies photovoltaïques actuelles, allant des cellules à base de silicium aux dispositifs émergents organiques et pérovskites.

II.2.2 État de l'art dans le domaine photovoltaïque

Aujourd'hui, les performances des cellules photovoltaïques sont régulièrement mises à jour par le National Renewable Energy Laboratory (NREL), qui publie une base de données de référence sur les rendements records (**Fig. II.1**) [54]. Ces records sont principalement issus de travaux menés par des laboratoires de recherche et des acteurs industriels tels que le NREL, l'EPFL, Spectrolab, Sharp, Soitec et Sanyo.

Les résultats actuels se répartissent comme suit :

Cellules simple jonction : silicium cristallin 26,7 %, GaAs 28,8 %, CIGS 21,7 %, pérovskites halogénées 26,7 %, organiques 11,2 %, DSSC 13 % [54].

Cellules multi-jonctions : InGaP/GaAs/InGaAs ou GaInP/GaAs/Si dépassent 35 %, tandis que les dispositifs les plus avancés (cinq jonctions) atteignent 38,8 % [54].

Cellules à concentration : les architectures III-V détiennent les rendements les plus élevés, atteignant 47,6 % [55].

Ces résultats confirment que le silicium reste dominant sur le marché, mais que les technologies multi-jonctions et les pérovskites ouvrent la voie vers des performances supérieures et des coûts potentiellement réduits.

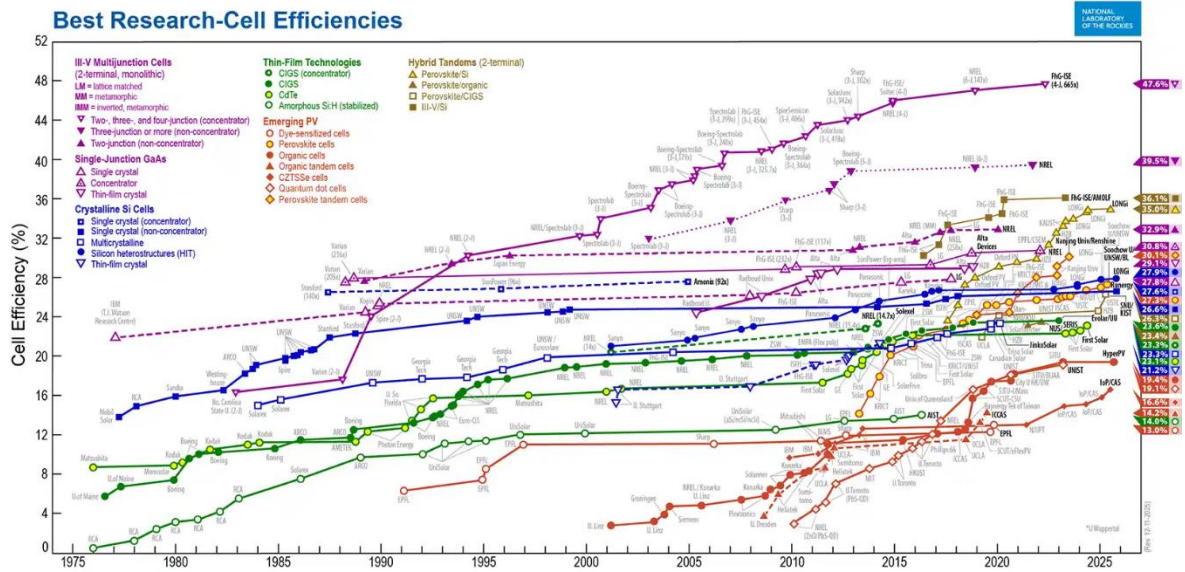


Fig. II.1. Évolution des performances de différentes technologies au cours du temps [54].

II.2.3 Fonctionnement d'une cellule solaire avec contacts sélectifs

Une cellule solaire est un dispositif permettant de transformer l'énergie solaire en électricité. Pour atteindre cet objectif, on utilise des semiconducteurs caractérisés par une bande interdite qui leur permet d'absorber la lumière. Le mécanisme général de fonctionnement peut être résumé en plusieurs étapes successives : absorption du photon, séparation des charges, transport des charges et collecte des charges (**Fig.II.2.**). Dans le cas particulier des cellules à pérovskites, ces étapes sont rendues possibles grâce à la présence de contacts sélectifs.

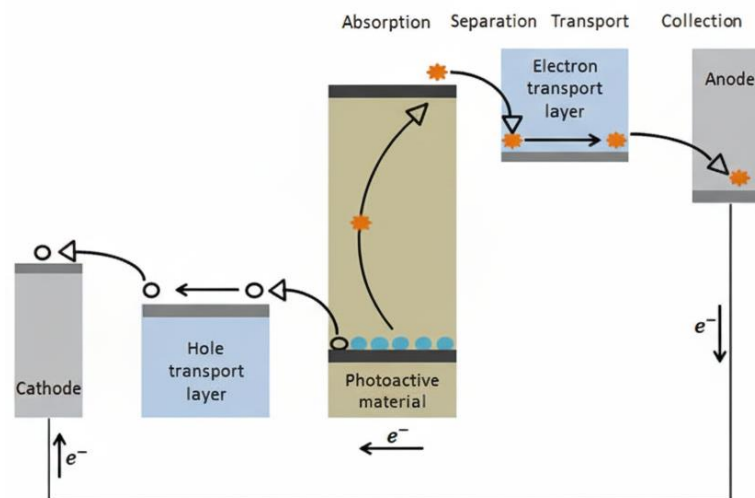


Fig. II.2. Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire avec des contacts sélectifs pour les électrons et les trous[68].

a) Absorption du photon

Le Soleil émet une lumière composée de photons, dont l'énergie dépend de la longueur d'onde (λ). Elle est donnée par :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.1})$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, et λ la longueur d'onde.

Deux facteurs gouvernent l'absorption par un semiconducteur :

- ✓ La largeur de la bande interdite (E_{gap}). Trois cas sont possibles :
 - (1) Si $E_{\text{photon}} < E_{\text{gap}}$, le photon n'est pas absorbé.
 - (2) Si $E_{\text{photon}} = E_{\text{gap}}$, il est absorbé.
 - (3) Si $E_{\text{photon}} > E_{\text{gap}}$, il est absorbé mais l'excès d'énergie est relaxé vers les états proches du gap, entraînant une perte énergétique.
- ✓ Le coefficient d'absorption du matériau, qui dépend de la longueur d'onde incidente et conditionne l'épaisseur nécessaire à une absorption optimale.

Ainsi, le silicium est considéré comme un absorbeur peu efficace, car son gap est indirect: il nécessite une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres [69]. À l'inverse, les matériaux organiques, dont le coefficient d'absorption est élevé, atteignent une absorption optimale avec moins d'une centaine de nanomètres [70].

Lorsque les conditions nécessaires à l'absorption sont satisfaites, les photons peuvent exciter efficacement des électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), ce qui conduit à deux phénomènes principaux :

Les électrons excités créent une charge négative dans la CB, tandis que des « trous » positifs apparaissent dans la VB. Sous l'effet de l'interaction coulombienne, ces charges peuvent former une paire liée appelée exciton, dont l'énergie de liaison dépend de la constante diélectrique du matériau.

b) Séparation des charges

L'efficacité de séparation des charges dépend de la nature du matériau :

Dans le silicium cristallin, la faible interaction coulombienne entre électrons et trous permet de considérer directement les porteurs comme libres[71].

Dans les semiconducteurs organiques, à faible constante diélectrique, l'énergie de liaison des excitons peut atteindre 300 - 500 meV, soit largement supérieure à l'énergie thermique à 25°C (25,7 meV). Cela entraîne une localisation des charges et limite leur collecte[72].

Pour surmonter cette difficulté, différentes stratégies sont employées. Dans les cellules à hétérojonction volumique (BHJ: Bulk Heterojunction), la séparation des charges est assurée par un transfert électronique entre un matériau donneur et un matériau accepteur. La force motrice de la séparation peut provenir :

D'un champ électrique (cas des cellules au silicium, par la jonction p-n et la zone de déplétion), ou d'un gradient de potentiel chimique (cas des cellules organiques et pérovskites, par la différence de fonctions de travail aux interfaces entre contacts et couche active).

c) Transport et collecte des charges

Après séparation, les électrons et les trous doivent être transportés puis collectés aux électrodes. Les électrons sont dirigés vers la cathode et les trous vers l'anode. Dans les cellules DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell), les charges générées par le pigment sont transférées par un oxyde du côté n et un électrolyte du côté p.

Pour une collecte efficace, les matériaux photoactifs doivent présenter une bonne mobilité des porteurs et une durée de vie des charges suffisamment longue pour éviter la recombinaison prématurée.

Le transport est caractérisé par la longueur de diffusion, définie comme la distance moyenne parcourue par un porteur de charge avant recombinaison. La recombinaison peut être radiative (émission de photon) ou non radiative, cette dernière réduisant directement l'efficacité de conversion.

II.2.4 Caractérisation d'une cellule solaire

La méthode la plus couramment utilisée pour caractériser une cellule solaire consiste à mesurer sa courbe courant-tension (J-V) sous éclairage standard. Pour cela, on applique une tension électrique V entre les deux électrodes et on mesure le courant I. Afin de comparer différents types de cellules, on préfère utiliser la densité de courant (J) plutôt que le courant absolu, car elle est indépendante de la surface de contact.

En absence de lumière, une cellule solaire idéale se comporte comme une diode et sa caractéristique J(V) est décrite par l'équation [73] :

$$J = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{\eta kT}\right)} - 1 \right] \quad (\text{II.2})$$

Où J_0 est la densité de courant de saturation, η le facteur d'idéalité (égal à 1 pour une diode idéale), k la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire, V est la tension appliquée aux bornes de la cellule et T la température.

Sous lumière incidente, la courbe J-V se déplace vers le bas (**Fig.II.3**), en raison du

photocourant généré par la cellule[74].

Cette courbe fournit des paramètres essentiels :

La densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF).

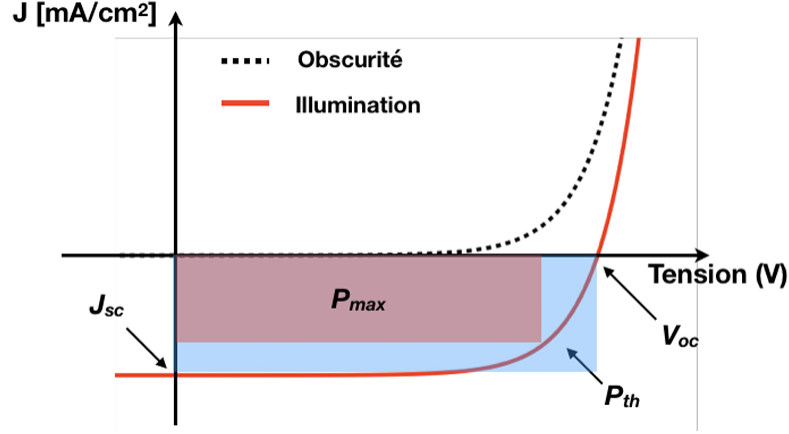


Fig.II.3. Représentation schématique des courbes J-V en conditions d'obscurité et d'éclairement. Le rectangle rouge représente la puissance maximale délivrée par une cellule. Le rectangle bleu correspond à la puissance maximale produite par une cellule idéale (P_{th}). Le rapport des aires des deux rectangles définit le facteur de forme (FF).

La tension V_{oc} correspond à la tension mesurée entre les électrodes lorsque le circuit est ouvert, tandis que J_{sc} représente la densité de courant soumise à un court-circuit.

Le facteur de forme est défini par :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (\text{II.3})$$

Où P_{max} est la puissance maximale délivrée par la cellule en conditions réelles et P_{th} la puissance théorique maximale d'une cellule idéale.

Le rendement de conversion est défini par le rapport entre P_{max} et la puissance incidente $P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2$:

$$Eff = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{in}} \quad (\text{II.4})$$

Il convient de noter que d'autres paramètres, tels que la largeur de la bande interdite, l'intensité lumineuse incidente ou encore la température, influencent également le rendement. Pour cette raison, les conditions de mesure ont été normalisées afin de permettre une comparaison fiable entre différentes technologies photovoltaïques.

II.3. Cellules photovoltaïques à absorbeur pérovskite

Le potentiel des pérovskites halogénées hybrides a été mis en évidence en 2009, lorsque Kojima et al. ont intégré le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dans des cellules à colorant sensibilisé (DSSC) avec électrolyte liquide, atteignant un rendement de conversion de 3,8 % [6]. En 2012, un progrès majeur a été accompli grâce au remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide, permettant d'atteindre une efficacité de 9 % [75][76].

Depuis, les cellules photovoltaïques à pérovskite hybride, principalement basées sur $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ont généré un intérêt scientifique sans précédent. Les progrès dans l'architecture des dispositifs et dans les procédés de fabrication ont conduit à une amélioration spectaculaire des performances : en 2025, l'efficacité record pour une cellule monoplaque pérovskite a atteint 26,7 %, validée par le NREL, rivalisant avec les meilleures technologies au silicium et à couches minces.

II.3.1 Principe de fonctionnement des cellules solaires à pérovskite

La **fig.II.3.a** montre une structure typique de PSCs (cellules solaires à pérovskite) de type FTO/ETM/Pérovskite/HTM/Au, et la **fig.II.3.b** présente l'alignement correspondant des niveaux d'énergie (avec FTO : oxyde d'étain dopé au fluor ; ETM : matériaux de transport d'électrons ; HTM : matériaux de transport de trous). La majeure partie de la lumière traverse les couches de FTO et d'ETM, qui possèdent un large gap, puis est absorbée par la couche de pérovskite, caractérisée par un gap étroit et un coefficient d'absorption élevé. Les paires électron-trou générées par l'absorption de photons sont alors séparées dans la couche de pérovskite et se déplacent respectivement vers l'ETM et le HTM. Les phénomènes qui assurent la séparation des paires électron-trou ont longtemps été mal compris, mais des études récentes montrent que l'alignement des niveaux d'énergie aux interfaces, les contacts sélectifs et la longue longueur de diffusion des porteurs jouent un rôle déterminant. De plus, la structure traditionnelle de jonction pn n'est pas indispensable pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. L'alignement des niveaux d'énergie, les contacts sélectifs, la longue durée de vie des charges ainsi que leur grande longueur de diffusion constituent des paramètres essentiels expliquant les performances élevées des matériaux pérovskites en photovoltaïque [77][78].

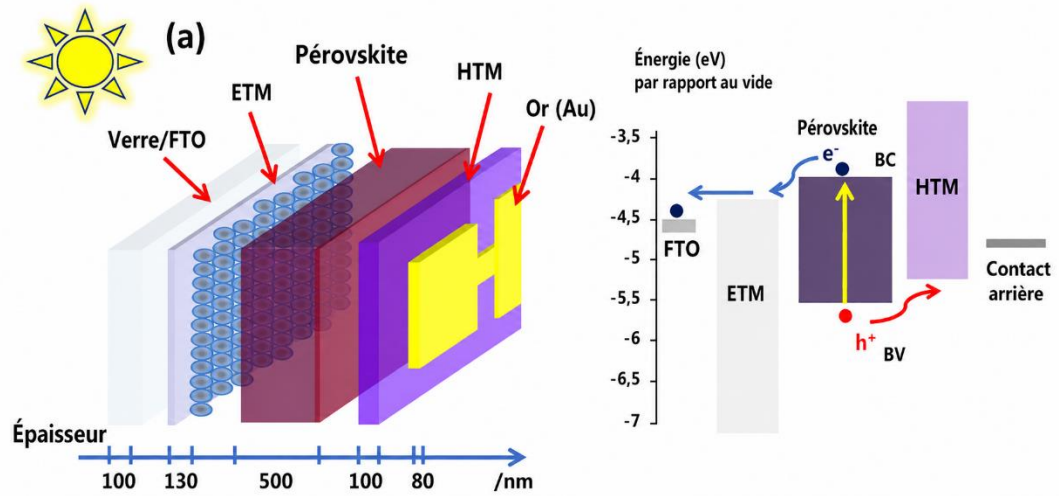


Fig.II.3. (a) Structure d'une cellule solaire à pérovskite ; **(b)** Diagramme de la structure de bandes électroniques et principe de fonctionnement[79].

Avec le développement des PSCs, De nombreuses configurations de dispositifs ont été développées et sont présentées dans la **Fig.II.4** [80]. En résumé, elles peuvent être classées en cellules solaires pérovskites de type mésoscopique n-i-p, planaire n-i-p, planaire p-i-n (inversée), sans couche de transport d'électrons (ETL-free) et sans couche de transport de trous (HTM-free). Chaque structure joue un rôle important dans la poursuite de la commercialisation.

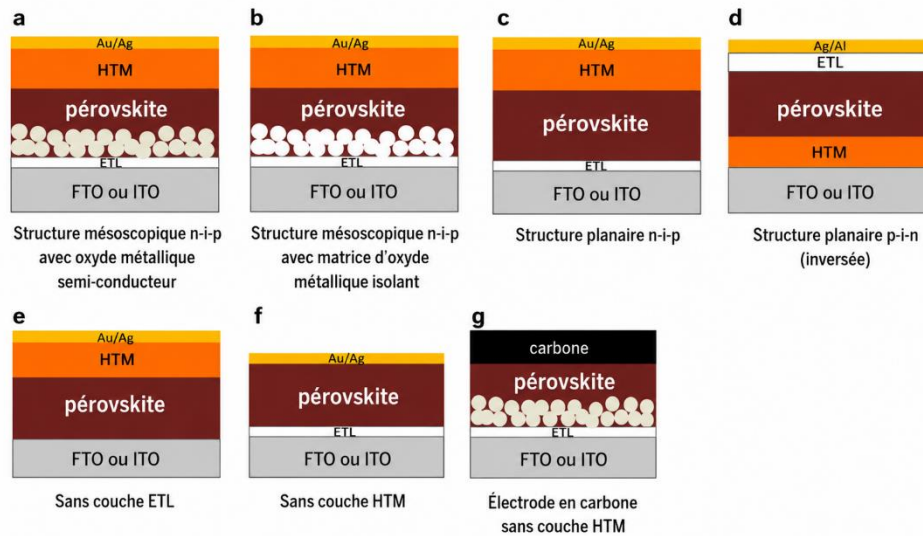


Fig.II.4. Différentes configurations de dispositifs des cellules solaires à pérovskite[80].

II.4 Autres applications des pérovskites

Bien que les pérovskites halogénées hybrides soient principalement étudiées pour le photovoltaïque, de nombreux travaux ont montré leur potentiel dans d'autres domaines tels que les diodes électroluminescentes (LEDs), les lasers, les photodétecteurs ou encore les transistors à effet de champ (FET) [81][82].

II.4.1 Diodes électroluminescentes (LEDs)

Les premières LEDs à base de pérovskites halogénées ont été rapportées dans les années 1990 par Era et al.[83], qui ont utilisé une pérovskite organique-inorganique à structure en couches, tandis que Mitzi et al. ont ensuite mis en évidence leurs propriétés optoélectroniques et leur potentiel applicatif [84].

Plus récemment, les pérovskites tridimensionnelles sous forme colloïdale (nanocristaux) ont montré un fort potentiel, leur gap étant ajustable, ce qui permet la réalisation de LEDs multicolores [81][85][86]. Parmi elles, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et d'autres pérovskites à base de brome présentent des propriétés optiques remarquables. En 2014, Kim et al. ont démontré une LED à base de ce matériau avec une luminance de 417 cd.m^{-2} à température ambiante [87]. Grâce à leur simplicité structurelle et à des procédés proches de ceux des OLEDs (Organic Light-Emitting Diode), ces dispositifs apparaissent très prometteurs [88][89]. En 2015, Ayguler et al. ont mis au point une LED à base de nanoparticules de FAPbBr_3 , présentant une luminance stable de $1\text{-}2 \text{ cd. m}^{-2}$ [90].

II.4.2 Lasers

En 1998, Kondo et al. ont observé pour la première fois un effet laser dans une pérovskite à structure en couches, $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, à 16 K, lorsqu'elle était excitée optiquement [91]. Vingt ans plus tard, Zhu et al. ont fabriqué des nanotubes de pérovskite 3D, présentant une émission réglable à température ambiante[92].

II.4.3 Photodétecteurs

Le sélénium amorphe ($\alpha\text{-Se}$) a longtemps constitué le matériau de référence pour les détecteurs de rayons X [93]. Par la suite, l'émergence des pérovskites halogénées a ouvert de nouvelles perspectives : en 2014, Dou et al. ont étudié un photodétecteur à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ présentant une détectivité élevée (10^{14} Jones) [94] et en 2015, Yakunin et al. ont démontré la faisabilité de la détection des rayons X avec $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [95]. Plus récemment, Wei et al. ont montré que les monocristaux de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ offrent une sensibilité environ quatre fois supérieure à celle de l' $\alpha\text{-Se}$ [96].

II.4.4 Transistors à effet de champ (FETs)

À la fin des années 1990, Mitzi et al. ont introduit les premiers FETs à base de pérovskite [84][97]. Plus récemment, en 2015, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a également démontré un potentiel dans cette application[98].

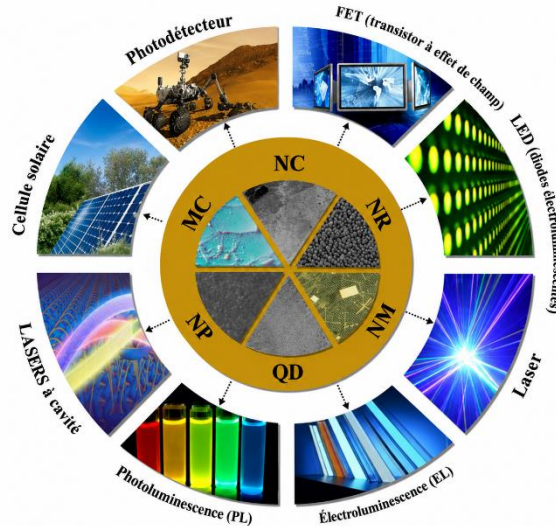


Fig.II.5. Schéma illustrant les propriétés optoélectroniques potentielles et les applications typiques des pérovskites AMX_3 (acronymes : QD : boîtes quantiques, NW : nanofils, NR : nanobâtonnets, NC : nanocristaux, MC : cristaux à l'échelle millimétrique, NP : nanoparticules, PL : photoluminescence, EL : électroluminescence, LEDs : diodes électroluminescentes, FET : transistors à effet de champ et LECs : cellules électrochimiques électroluminescentes[82]

II.5 Cellules solaires à couches minces inorganiques chalcogénides

Les cellules solaires à couches minces inorganiques chalcogénides attirent un intérêt croissant en raison de leur remarquable stabilité face à l'humidité, à l'oxygène et aux variations thermiques[99].

Bien que des milliers de compositions pérovskites soient théoriquement possibles, seules quelques-unes sont stables et présentent des propriétés adaptées au photovoltaïque [16][100].

Parmi elles, des composés tels que BaZrS_3 , SrZrS_3 ou $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ ont démontré expérimentalement des gaps directs compris entre 1,3 et 2,1 eV, associés à une forte absorption optique[49].

D'autres matériaux, comme SrSnSe_3 et SrSnS_3 , offrent en outre un gap ajustable entre 0,9 et 1,6 eV, ouvrant des perspectives intéressantes pour l'optimisation des performances [101].

Malgré ces avantages, la fabrication de films minces de haute qualité reste un défi, car la synthèse des chalcogénides implique généralement des procédés à haute température (réaction à l'état solide, vulcanisation de précurseurs oxydes), souvent complexes et générateurs de phases secondaires indésirables[102][103].

Néanmoins, les avancées récentes en simulations numériques, calculs *ab initio* et apprentissage automatique permettent d'identifier de nouveaux absorbeurs stables et performants, renforçant le potentiel des pérovskites chalcogénides pour les futures générations de cellules solaires[104].

II.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté les concepts essentiels des cellules solaires, depuis leur évolution historique jusqu'à l'état de l'art actuel. Le fonctionnement d'une cellule solaire, la séparation et le transport des charges, ainsi que les méthodes de caractérisation ont été décrits.

L'accent a été mis sur les cellules photovoltaïques à absorbeur pérovskite, leurs principes de fonctionnement et leur potentiel pour des applications optoélectroniques telles que les LEDs, lasers, photodétecteurs et transistors à effet de champ. Les cellules à couches minces inorganiques chalcogénides ont également été abordées.

L'ensemble de ces éléments fournit une base solide pour comprendre les technologies photovoltaïques modernes et leurs perspectives d'évolution.

Chapitre III

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, en nous appuyant sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). Ces approches permettent une description fiable des propriétés électroniques et optiques des matériaux étudiés.

La première section est consacrée à l'étude de certains chalcogénides pérovskites de type $ASnS_3$ avec ($A = Ba, Ca, Sr$). Nous y examinons leurs propriétés structurales, électroniques et optiques afin d'évaluer leur potentiel pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques.

Dans la seconde section, nous nous concentrons sur l'alliage $BaZrS_{3-x}Se_x$, en commençant par le composé $BaZrS_3$ et en étudiant ensuite l'effet de la substitution progressive du soufre par le sélénium. L'objectif est de mieux comprendre l'impact de cette substitution sur les propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques et d'identifier les conditions favorables à leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques.

Ainsi, ce chapitre vise à offrir une analyse complète des propriétés des systèmes étudiés et à mettre en évidence leur potentiel pour le développement de matériaux innovants dans le domaine de l'optoélectronique et de l'énergie solaire.

III.2 Approche théorique de la DFT et méthode FPLAPW

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) établit que l'énergie d'un système est une fonctionnelle de sa densité électronique. Introduite par Hohenberg et Kohn en 1964 [105], puis généralisée par Kohn et Sham en 1965 [106], Elle repose sur deux principes fondamentaux :

1. Toutes les propriétés physiques d'un système peuvent être exprimées en fonction de la densité électronique plutôt qu'en fonction des positions individuelles des particules.

2. La densité fondamentale du système correspond à celle qui minimise l'énergie totale[107][108].

Ce formalisme réduit ainsi le problème à plusieurs corps en un problème effectif à un seul corps, offrant une base théorique puissante pour le calcul des structures électroniques. Couplée à des méthodes numériques, la DFT constitue le fondement des calculs ab initio modernes, largement utilisés pour l'étude des matériaux, en particulier des nanomatériaux et nanostructures. Depuis sa formulation initiale, elle a été enrichie par de nombreuses approximations, élargissant considérablement son domaine d'application.

Les méthodes de calcul des structures de bandes se classent généralement en trois grandes catégories :

- **Méthodes empiriques** : nécessitant uniquement des données expérimentales.
- **Méthodes semi-empiriques** : s'appuyant à la fois sur des données expérimentales et théoriques.
- **Méthodes ab initio** : qui reposent exclusivement sur les principes fondamentaux, sans recours aux données expérimentales.

La DFT s'inscrit dans le cadre de la mécanique quantique et repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien total du système, comprenant :

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (\text{III. 2})$$

Avec T_e et T_n les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, V_{ee} l'interaction électron-électron, V_{nn} l'interaction noyau-noyau et V_{en} l'interaction électron-noyau.

La résolution exacte de cette équation est impossible pour des systèmes multi-électrons. En pratique, on adopte l'approximation de Born-Oppenheimer, qui considère les noyaux comme fixes ($T_n = 0$) en raison de leur masse beaucoup plus élevée que celle des électrons. L'hamiltonien devient alors purement électronique :

$$\hat{H} = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{III. 3})$$

Hohenberg et Kohn ont démontré que la densité électronique peut être utilisée comme variable fondamentale, ce qui permet de transformer le problème à N corps en un ensemble d'équations à une seule particule. Kohn et Sham ont proposé une reformulation de l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{III. 4})$$

$$H \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{III. 5})$$

où φ_i représente les orbitales de Kohn-Sham et ε_i leurs énergies associées.

Le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \quad \text{Avec : } V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}}{dn(r)} \quad \text{et } E_{xc} = E_x + E_c \quad (\text{III. 6})$$

Où E_x correspond à l'énergie d'échange et E_c à l'énergie de corrélation.

Ce formalisme, qui a valu à Walter Kohn le prix Nobel de chimie en 1998 [109], constitue la base des calculs modernes de structure électronique.

La détermination de E_{xc} peut être effectuée à l'aide de différentes approximations, parmi lesquelles

- **Approximation LDA** : considère la densité électronique localement comme un gaz uniforme ; elle a constitué la base des premiers développements de la DFT[110].
- **Approximation GGA** : améliore la LDA en intégrant le gradient de la densité, permettant une meilleure description des systèmes non uniformes et des énergies de liaison [111].
- **Approximation mBJ** : proposée par Tran et Blaha[112] , elle fournit une description plus précise des gaps électroniques, souvent plus proche des valeurs expérimentales que la LDA ou la GGA[113] .

III.3 La méthode FP-LAPW

La plupart des méthodes de premiers principes reposent sur l'approximation Muffin-Tin, tandis que la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) prend en compte le potentiel total.

La méthode APW (Augmented Plane Wave), proposée en 1937 par Slater, utilise des fonctions de base adaptées pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. L'espace est alors divisé en deux régions :

- (i) Une zone sphérique autour des noyaux décrite par des fonctions radiales et harmoniques sphériques.
- (ii) Une région interstitielle représentée par des ondes planes. Cette approche, bien que préliminaire, présente certaines limitations.

Pour les surmonter, la méthode LAPW a été développée. Elle conserve les bases APW dans les sphères atomiques mais introduit une linéarisation des fonctions radiales en énergie, assurant ainsi la continuité avec les ondes planes dans l'interstitiel[114][115].

La méthode FP-LAPW affine cette approche : les fonctions de base y combinent les fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie, ce qui permet une description plus

précise sur une large gamme d'énergies. Malgré une approximation due à la linéarisation, cette méthode fournit une précision suffisante pour décrire correctement les bandes de valence.

L'objectif principal de la FP-LAPW est l'obtention d'énergies de bande fiables autour des énergies de linéarisation E_l [116]. Dans la plupart des matériaux, une seule valeur de E_l est suffisante, mais pour certains systèmes complexes tels que les composés à orbitales 4f [117][118] ou les métaux de transition[119][120] il est nécessaire d'utiliser des fenêtres d'énergie multiples ou d'introduire des orbitales locales afin de mieux représenter les états dits de « semi-cœur », situés entre les niveaux de valence et de cœur.

III.4 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été intégrée dans le code WIEN, développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [121]. Ce code a permis d'étudier avec succès des systèmes variés.

Wien2k constitue un outil puissant pour la modélisation électronique des solides[122]. Il permet d'ajuster les fonctions d'onde afin de minimiser l'énergie totale du système[123] et de déterminer avec précision une large gamme de propriétés : électroniques (bandes électroniques, densités d'états), optiques (spectres d'absorption et de réflectance), magnétiques (moments magnétiques, transitions de spin) et élastiques (coefficients de Poisson, modules de Young).

Sur le plan pratique, le code est constitué de programmes indépendants pouvant être exécutés en mode séquentiel ou parallèle. La procédure de calcul s'articule autour de trois étapes essentielles : l'initialisation (définition de la géométrie, des symétries, des densités initiales et des points k), le calcul auto-cohérent (énergies et densité électronique de l'état fondamental), puis la détermination des propriétés de l'état fondamental.

L'un des principaux avantages de la méthode FP-LAPW dans Wien2k est sa capacité à intégrer précisément les effets de la structure cristalline, ce qui permet une analyse approfondie de matériaux très divers, des métaux aux isolants, en passant par les semi-conducteurs et les composés magnétiques [122]. Il dispose également de fonctionnalités avancées pour traiter des systèmes complexes, notamment en incluant les effets de corrélation électronique[122].

En conclusion, la méthode FP-LAPW appliquée avec Wien2k est un instrument essentiel en science des matériaux, offrant une compréhension détaillée et diversifiée des propriétés des solides et ouvrant la voie à de nouvelles découvertes.

Résultats et discussions Partie A :

Afin d'identifier les matériaux présentant un fort potentiel pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques, il est nécessaire d'examiner leurs propriétés fondamentales. Dans cette première partie, nous nous intéressons à une série de pérovskites chalcogénides de type $ASnS_3$ ($A = Ba, Ca, Sr$).

L'étude porte sur leurs propriétés structurales, électroniques et optiques, permettant de comprendre les corrélations entre la nature du cation alcalino-terreux et la réponse physique du système. Cette analyse constitue une étape préalable essentielle avant de se focaliser sur des matériaux plus complexes et ouvre la voie à une meilleure compréhension du rôle des cations dans les propriétés des pérovskites chalcogénides.

III.A Les matériaux chalcogénides

La série $ASnS_3$ ($A = Ba, Ca, Sr$) des chalcogénides étudiée dans notre projet de thèse avec l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ.

III.A.1. Propriétés structurales des composés chalcogénides

Le tableau **III.A.1** montre les constantes de réseau a_0 , b_0 et c_0 , le volume V_0 , le module de compressibilité B_0 et la dérivée de pression du module de compressibilité B' ; calculés en utilisant l'approche GGA, pour $ASnS_3$ avec ($A = Ba, Ca, Sr$).

Tableau III.A.1 Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour les composés $ASnS_3$ avec ($A = Ba, Ca$ et Sr) . ^aRef [124]. , ^bRef. [125].

Composants	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	V_0 (Å ³)
BaSnS ₃	8,64	3,98	15,31	60,46	4,57	508,7
	8,48 ^a	3,97 ^a	15,35 ^a	-	-	501,21 ^b
SrSnS ₃	8,34	3,92	14,33	66,06	4,75	468,7
	8,41 ^a	3,79 ^a	14,08 ^a	-	-	-
CaSnS ₃	8,31	3,83	13,79	69,65	4,55	440,14
	7,08 ^a	6,68 ^a	11,28 ^a	-	-	-

Les figures **III.A.1.a**, **III.A.1.b** et **III.A.1.c** représentent l'optimisation de l'état fondamentale, l'énergie en fonction du volume.

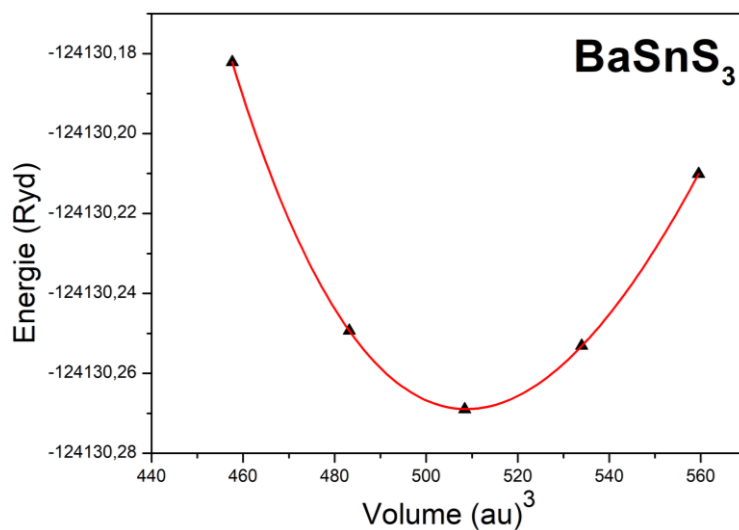


Fig. III.A.1.a : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau BaSnS_3 .

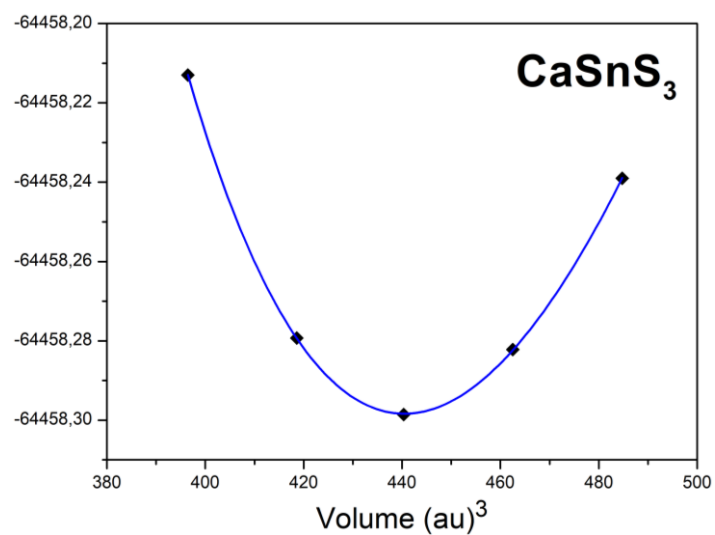


Fig. III.A.1.b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau CaSnS_3 .

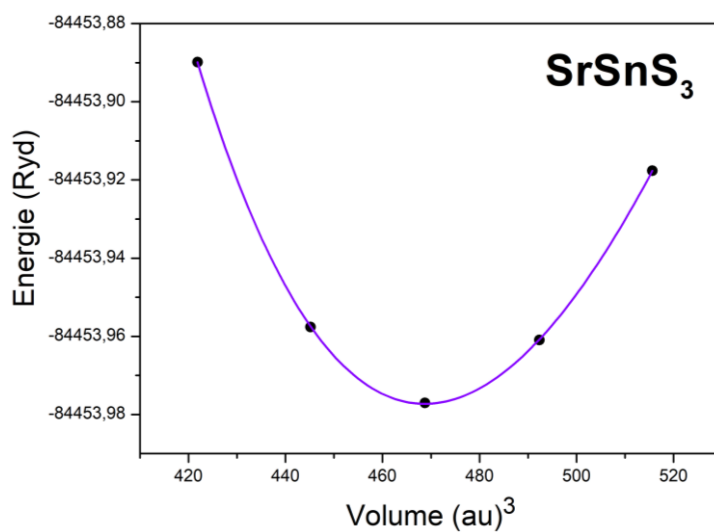


Fig. III.A.1.c : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau SrSnS_3 .

III.A.2. Propriétés électroniques

Ces propriétés fournissent des informations essentielles sur la nature des composés (métalliques, semi-conducteurs ou isolants). Elles révèlent notamment les bandes d'énergie électroniques, les densités d'états et les distributions de charge. Dans cette section, nous avons examiné les propriétés électroniques des matériaux chalcogénides en calculant leurs structures de bandes et en déterminant la valeur du gap pour chacun d'eux. L'ensemble de ces valeurs est regroupé dans le tableau **III.A.2**.

Tableau III.A.2 : Valeurs calculées de l'énergie de Gap E_g de BaSnS_3 , CaSnS_3 et SrSnS_3 en utilisant l'approche GGA-PBE et TB-mBJ. .^aRef[124].

Composés	E_g (eV)		
	Ce travail		Données théoriques
	GGA-PBE	TB-mBJ	G_0W_0 PBE
BaSnS_3	0,711	1,367	1,28 ^a
SrSnS_3	0,754	1,417	1,50 ^a
CaSnS_3	0,727	1,383	1,44 ^a

III.A.2 a) Structure de bande des différents composés

Les structures de bandes électroniques des composés ASnS_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ont été calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (BZ) en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les résultats indiquent une légère variation de l'énergie de la bande interdite selon la nature du cation A, avec des valeurs de 1,38 eV pour CaSnS_3 , 1,41 eV pour SrSnS_3 et 1,36 eV pour BaSnS_3 .

III.A.2 b) Densité d'états électroniques :

Afin de mieux comprendre la nature des structures de bandes d'énergie, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés BaSnS_3 , CaSnS_3 et SrSnS_3 en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les résultats, présentés dans les Figures **III.A.2.a**, **III.A.2.b** et **III.A.2.c**, montrent la densité d'états totale ainsi que les densités d'états partielles projetées sur les différents éléments pour chacun des cations A dans ASnS_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$).

La densité d'états totale calculée pour ces matériaux, avec l'énergie référencée au niveau de Fermi (Figures III.A.2.a, III.A.2.b et III.A.2.c), présente des caractéristiques similaires pour l'ensemble des composés. La bande de valence est dominée par les contributions du soufre (S), tandis que la bande de conduction est principalement constituée des orbitales de l'étain (Sn) et du soufre (S).

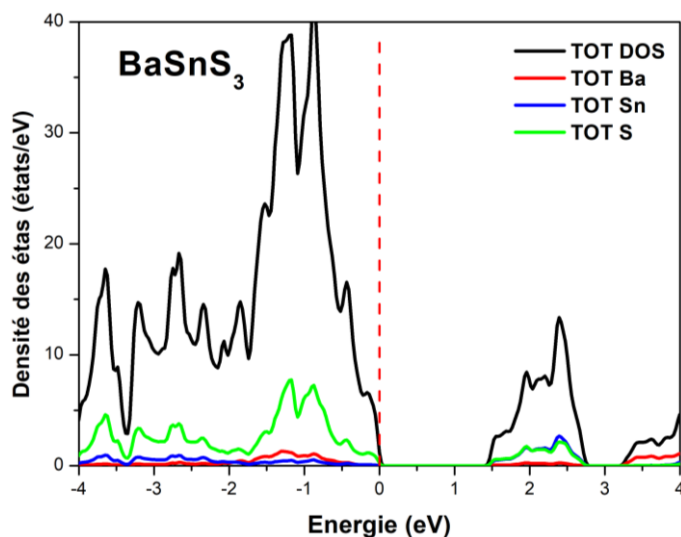


Fig.III.A.2.a : Densité des états du matériau BaSnS₃.

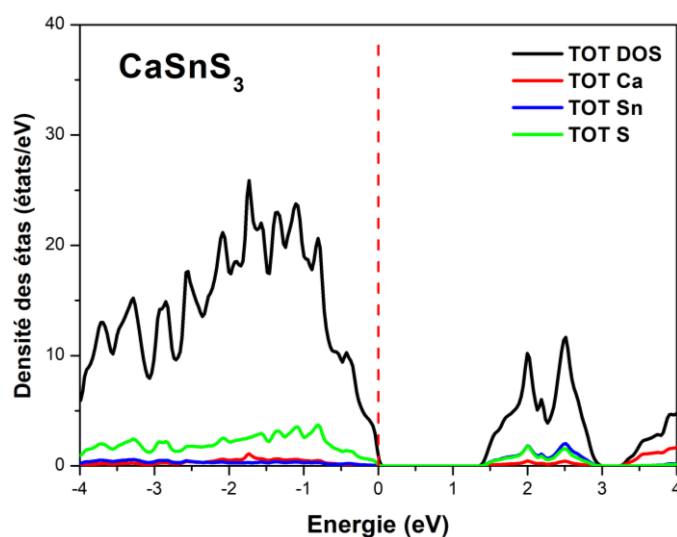
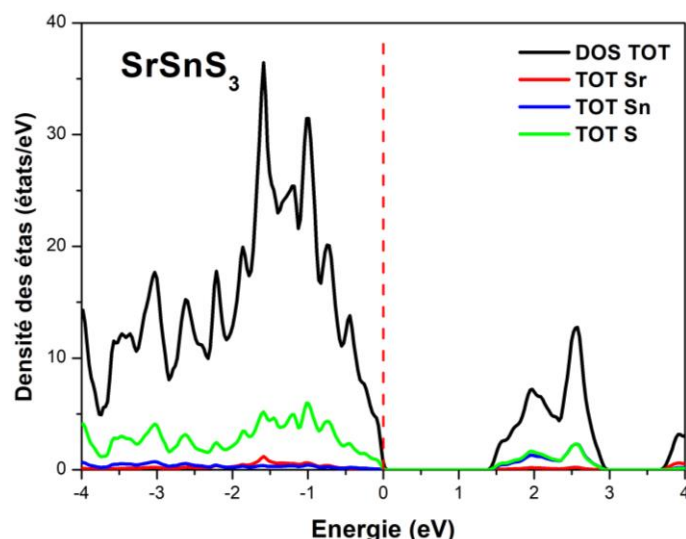


Fig.III.A.2.b : Densité des états du matériau CaSnS₃.


 Fig.III.A.2.c : Densité des états du matériau SrSnS_3 .

III.A.5 Propriétés optiques des composés ASnS_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$)

L'étude des propriétés optiques peut fournir des informations essentielles sur la structure interne des matériaux et ouvre la voie à de nouvelles perspectives pour les applications optoélectroniques.

Ces propriétés sont déterminées par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, dont les composantes réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ permettent de déterminer d'autres grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption, la réflectivité et l'indice de réfraction.

En spectroscopie de l'état solide, la fonction diélectrique complexe peut être exprimée sous la forme complexe suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.7})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ représentent respectivement les composants réel et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$.

Ces fonctions sont essentielles pour décrire la réponse électronique d'un matériau soumis à une perturbation externe [126]. Leur dérivation repose sur une modélisation classique de l'interaction entre le champ électromagnétique incident et les électrons du système. Elles sont directement liées à la structure électronique et à la réponse optique du matériau.

III.A.5. a) La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique reflète la structure de bandes électroniques et regroupe l'ensemble des transitions de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Elle est représentée dans les figures III.A.3.a, III.A.3.b et III.A.3.c. Cette composante fournit des informations sur le taux d'absorption des composés.

La première transition observée dans $\varepsilon_2(\omega)$, correspondant aux premiers points critiques, indique la valeur du gap électronique.

Au-delà de ces points critiques, les courbes augmentent rapidement et présentent plusieurs pics, traduisant une croissance du nombre de transitions contribuant à $\varepsilon_2(\omega)$. On observe également un comportement anisotrope marqué.

III.A.5. b) La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$

La variation de $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie, illustrée dans les Figure III.A.3.a, III.A.3.b et III.A.3.c, montre des spectres optiques globalement similaires, avec de légères différences concernant la position et l'intensité des pics. Nous avons constaté que la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est plus faible pour BaSnS₃ que pour CaSnS₃ et SrSnS₃. Par ailleurs, lorsque la polarisation du champ électrique est parallèle aux axes y et z ($E//y$ et $E//z$), $\varepsilon_1(\omega)$ présente des valeurs plus élevées que pour une polarisation parallèle à l'axe x ($E//x$) et ce pour les trois composés étudiés.

À fréquence nulle, la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ présente des valeurs moyennes de 5.98, 6.66 et 6.16 pour BaSnS₃, CaSnS₃ et SrSnS₃ respectivement. Ces résultats mettent en évidence l'anisotropie marquée des propriétés optiques selon les différentes directions cristallographiques.

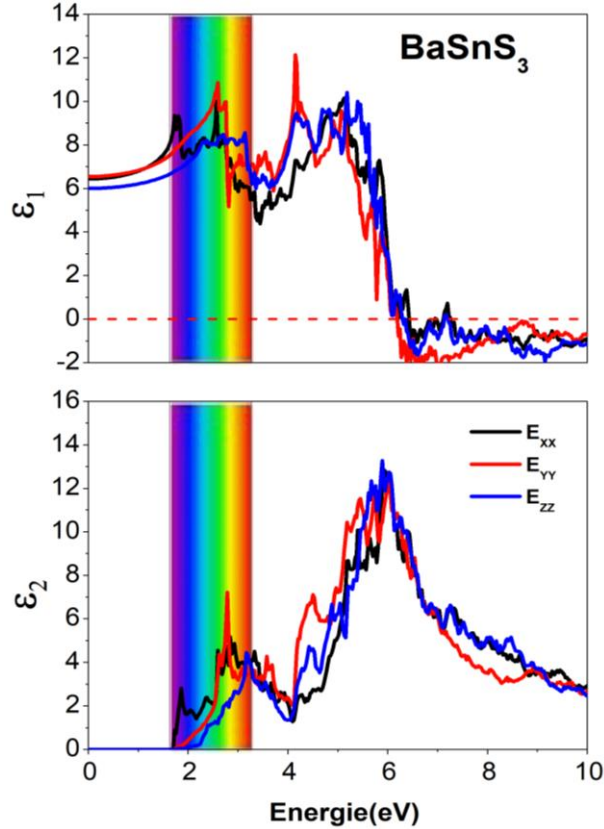


Fig.III.A.3.a : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau BaSnS₃

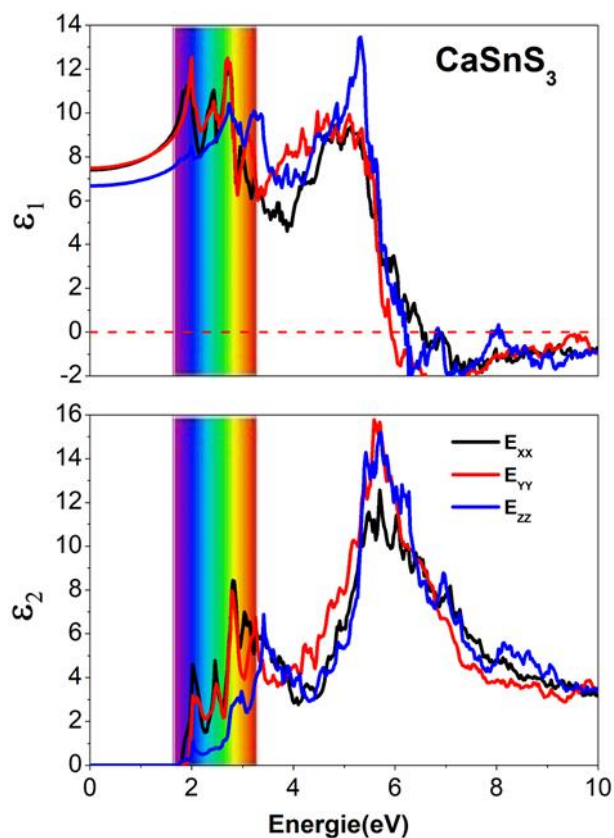


Fig.III.A.3.b : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau CaSnS_3

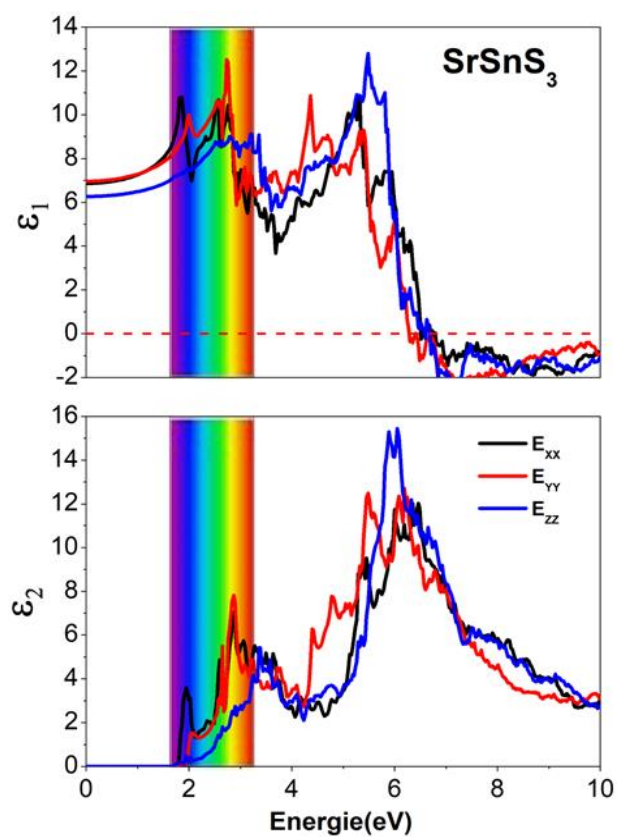


Fig.III.A.3.c : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau SrSnS_3

III.A.5. c) Le coefficient d'absorption

L'intensité avec laquelle un matériau absorbe l'énergie des photons est caractérisée par le coefficient d'absorption optique, noté $\alpha(\omega)$. Il peut également s'exprimer en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ selon la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.8})$$

λ correspond à la longueur d'onde dans le vide.

Plus la valeur de $k(\omega)$ est élevée, plus l'absorption optique est importante.

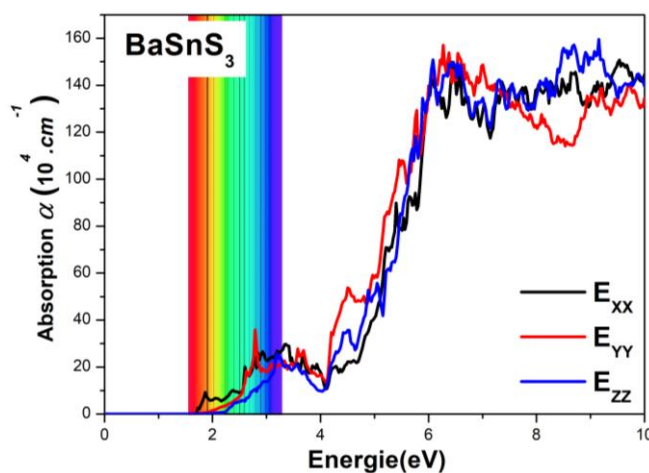


Fig. III.A.4.a : Coefficient d'absorption du matériau BaSnS₃

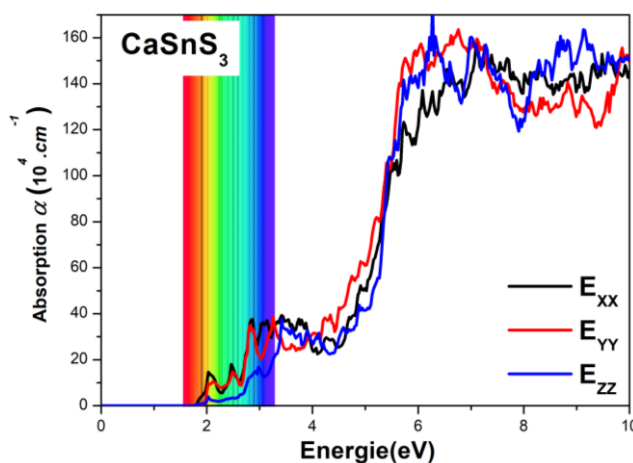


Fig. III.A.4.b : Coefficient d'absorption du matériau CaSnS₃

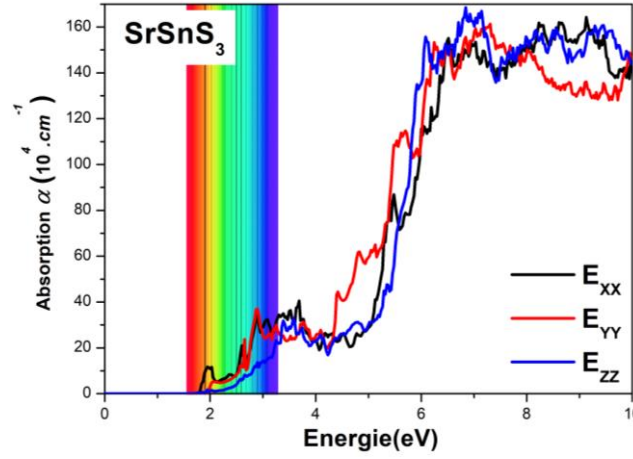


Fig. III.A.4.c : Coefficient d'absorption du matériau SrSnS₃

III.A.5. e) Indice de réfraction et coefficient d'extinction

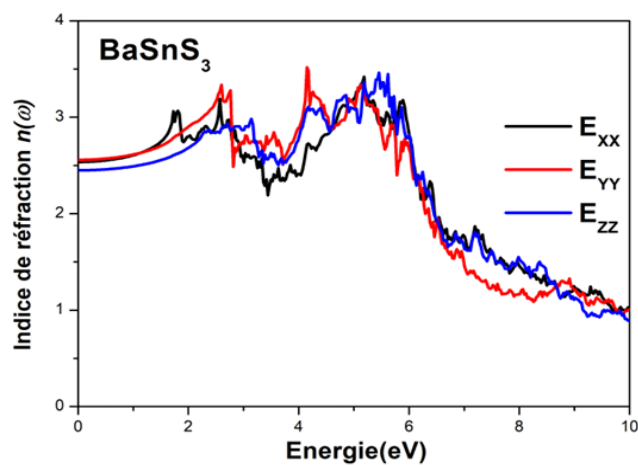
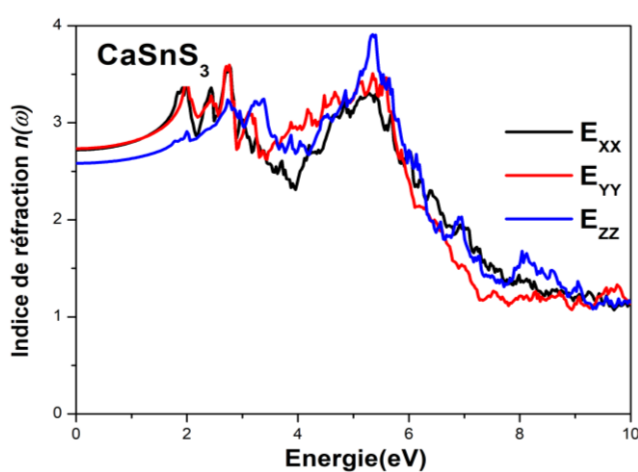
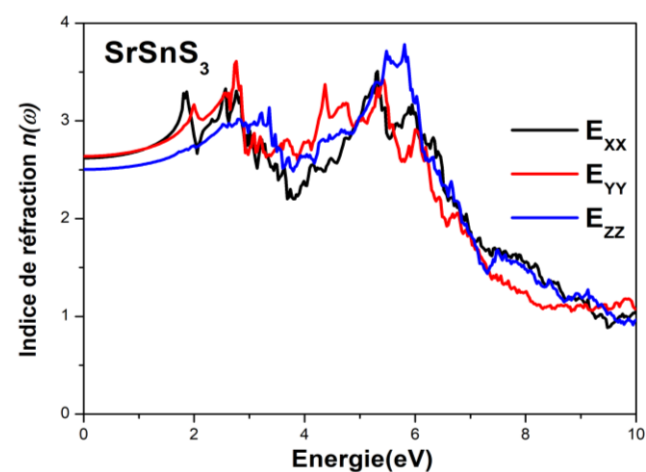
L'interaction entre la lumière et la matière est décrite par l'indice de réfraction complexe $n(\omega)$. Les valeurs calculées de $n(\omega)$ pour les composés BaSnS₃, CaSnS₃ et SrSnS₃, présentées dans les Figures III.A.5.a, III.A.5.b et III.A.5.c, montrent des spectres optiques globalement similaires. Cet indice peut être relié à la partie réelle de la fonction diélectrique conformément à l'équation (III. 9):

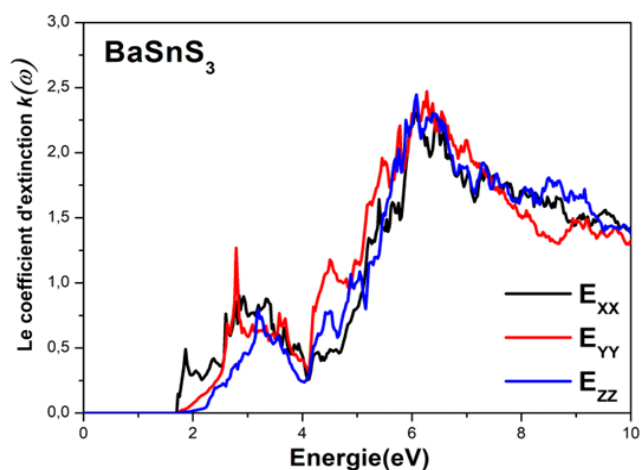
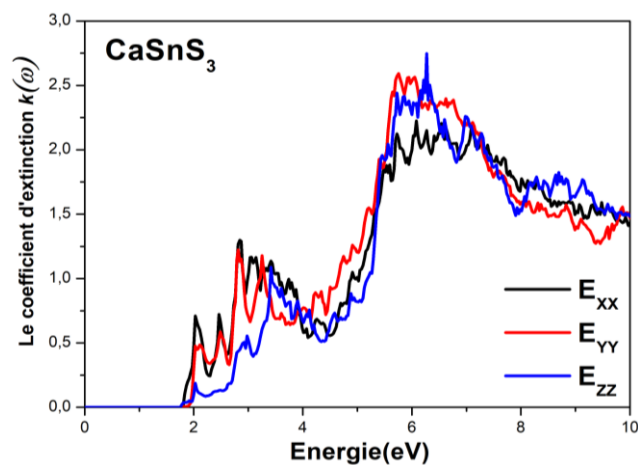
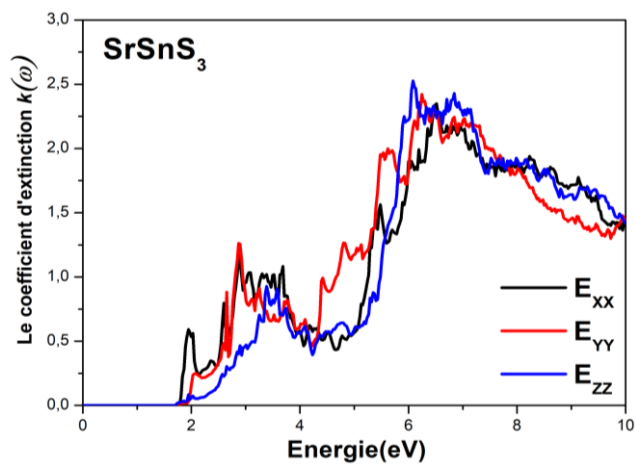
$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 9})$$

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ utilise l'expression suivante :

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 10})$$

Dans les mêmes conditions de simulation, l'indice de réfraction des composés CaSnS₃ et SrSnS₃ est plus élevé que celui de BaSnS₃, comme le montrent les Figures III.A.5.a, III.A.5.b et III.A.5.c. Les plus fortes valeurs de l'indice de réfraction, observées le long des trois directions cristallographiques et associées à une dispersion anormale, traduisent une absorption élevée. De plus, un coefficient d'extinction important indique également une forte absorption lumineuse. Les Figures III.A.6.a, III.A.6.b et III.A.6.c montrent que BaSnS₃, CaSnS₃ et SrSnS₃ présentent des valeurs particulièrement élevées de $k(\omega)$ à basse énergie, couvrant les régions visibles et UV.


 Fig.III.A.5.a : L'indice de réfraction du matériau BaSnS₃

 Fig.III.A.5.b : L'indice de réfraction du matériau CaSnS₃.

 Fig.III.A.5.c : L'indice de réfraction du matériau SrSnS₃


 Fig.III.A.6.a : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau BaSnS_3

 Fig.III.A.6.b : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau CaSnS_3

 Fig.III.A.6.c : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau SrSnS_3

III.A.5. d) La réflectivité

La réflectivité, définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchie et celle de la lumière incidente, est calculée afin d'analyser le comportement optique de surface des composés étudiés. À partir des paramètres $k(\omega)$ et $R(\omega)$, la réflectivité à incidence normale peut être déterminée selon l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}. \quad (\text{III. 11})$$

La variation de $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés ASnS_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$ et Sr) est représentée dans les Figures III.A.7.a, III.A.7.b et III.A.7.c. Il est important de noter que, pour des applications photovoltaïques, les faibles valeurs d'énergie associées à une réflectivité élevée constituent un avantage significatif.

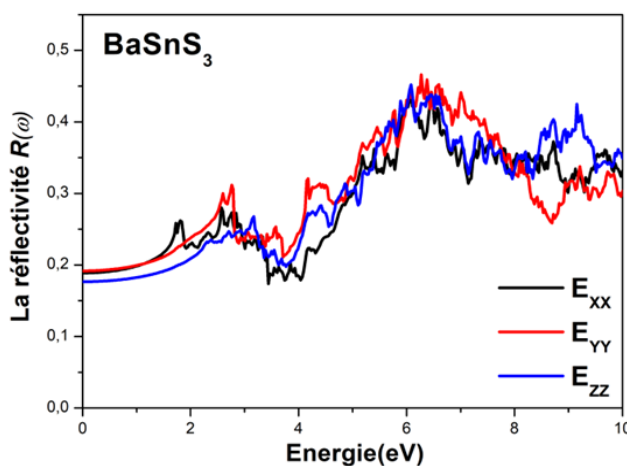


Fig.III.A.7.a : La Réflectivité $R(\omega)$ du matériau BaSnS_3

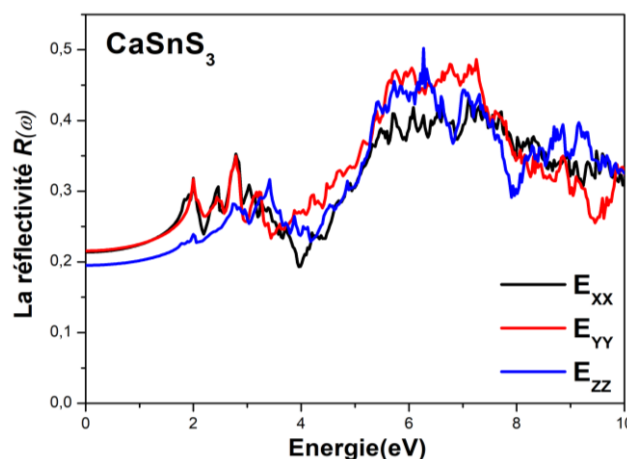


Fig.III.A.7.b : La Réflectivité $R(\omega)$ du matériau CaSnS_3

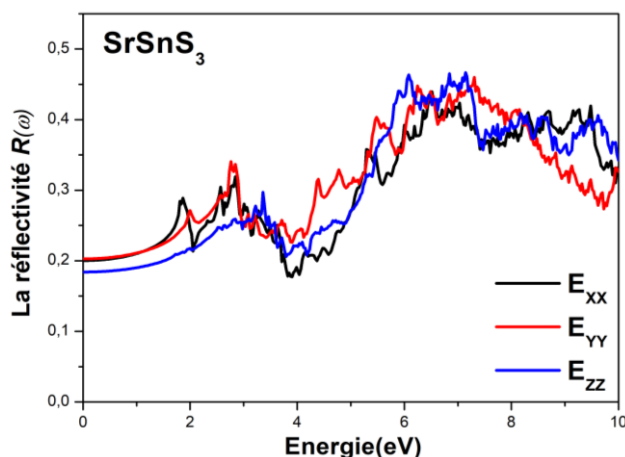


Fig.III.A.7.a : La Réflectivité $R(\omega)$ du matériau SrSnS_3

Résultats et discussions Partie B

III.B.1 Présentation des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ avec $(x=0,1,2,3)$

Après avoir exploré les propriétés fondamentales des composés ASnS_3 , notre attention se porte sur un autre système pérovskite d'intérêt : $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ avec $x=0,1,2,3$.

Les sulfures et séléniures dans les structures pérovskites et apparentées représentent une nouvelle génération prometteuse de semi-conducteurs, grâce à leur stabilité thermique et chimique élevée, leur abondance et la non-toxicité de leurs éléments constitutifs. Dans cette partie, nous analysons les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 , en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT avec les approximations GGA-PBE et mBJ.

L'objectif est d'évaluer l'effet de la substitution progressive du soufre par le sélénium sur les propriétés physiques du matériau et de mettre en évidence son intérêt pour le développement de dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

III.B.2 Détails de calcul

La détermination des propriétés physiques de l'état fondamental telles que les paramètres structuraux, les propriétés élastique, électronique, optique et thermodynamique des pérovskites orthorhombiques (Pnma) BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 a été réalisée en utilisant des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les équations de Kohn–Sham [106] ont été résolues par l'application de la méthode Full-Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW), qui est implémentée dans le code WIEN2K[127]. Pour calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,1,2$ and 3) et confirmer la stabilité physique de

ces composés. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) a été utilisée pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation des électrons [128]. L'approche du potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) [129] est utilisée pour calculer une densité d'états précise et améliorer la bande interdite, ce qui nous permet de déterminer les propriétés électroniques et optiques.

La maille unitaire est séparée en sphères muffin-tin (MT) non chevauchantes dans le contexte du calcul *ab initio* et la zone interstitielle représente l'espace restant. Les sphères MT sont utilisées comme noyaux d'ions, où la fonction d'onde potentielle et la densité de charge sont formulées [130]. Les rayons MT pour les atomes de Ba, Zr, S et Se sont respectivement de 2,3, 2,2, 1,7 et 2, qui sont définis comme des cœurs d'ions. Afin de garantir l'exactitude des résultats, des ondes planes sont utilisées avec un paramètre de coupure $RMT \cdot K_{max}$ fixé à 7. RMT signifie le rayon de la plus petite sphère muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde. La fonction d'onde est autorisée à s'étendre jusqu'à un moment angulaire maximal de $l_{max} = 10$. La première zone de Brillouin a été construite en utilisant environ 500 points k . Les paramètres internes de la phase de structure orthorhombique Pnma ont été relâchés en minimisant les forces de Hellman–Feynman [131]. Le logiciel IRelast a été utilisé pour calculer les propriétés mécaniques et élastiques [132]. Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées en utilisant la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) [133] et l'approximation quasi-harmonique (QHA) avec l'aide des programmes logiciels Gibbs2 [134]. L'étude des spectres de phonons est essentielle pour explorer les propriétés vibrationnelles d'un cristal.

Nous avons examiné les propriétés vibrationnelles de $BaZrS_{3-x}Se_x$ en calculant les spectres de phonons à l'aide de l'approche des déplacements finis dans le code PHONOPY [135]. Cette méthode a permis de déterminer les fréquences des phonons et les matrices de constantes de force en utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité [136]. Nous avons utilisé une supercellule $1 \times 1 \times 1$ contenant 20 atomes pour calculer la dispersion des phonons, ce qui nous a permis d'analyser les fréquences de phonons et d'examiner les caractéristiques vibrationnelles du matériau.

III.B.3 Propriétés structurales des composées $BaZrS_{3-x}Se_x$ avec ($x=0,1,2,3$)

La première et la plus importante étape de tout calcul est de déterminer les propriétés structurales, car cela nous fournit plus d'informations sur les qualités du matériau que nous analysons, cette étape est essentielle pour assurer une compréhension complète des matériaux. Pour ce faire, les composés actuels ont été ajustés à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [137] et soumis à des processus de relaxation structurale dans des phases

cristallographiques orthorhombiques (Pnma) en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [138].

Les données numériques des propriétés structurales, y compris les constantes de réseau (a_0 , b_0 , c_0), le volume d'équilibre V_0 , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B_0' , avec certaines données expérimentales [139] et théoriques [140],[141], sont présentées dans le Tableau **III.B.1**.

La DFT sous-estime généralement les quantités physiques [142]. De même, Pour les compositions étudiées de l'alliage $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$, les paramètres (a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , B_0 et B_0') sont en bon accord avec les résultats analytiques [140],[141]. Les énergies d'état fondamental calculées montrent que les composés alliés sont plus stables que le pur.

Les structures cristallographiques des quatre composés : BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 sont présentées dans la Figure **III.B.1**. Ces matériaux présentent des géométries similaires, avec des substitutions progressives des anions soufre (S^{2-}) par du sélénium (Se^{2-}). Selon les résultats présentés dans la Figure **III.B.2**, BaZrSe_3 possède l'énergie minimale la plus basse, ce qui en fait la phase la plus stable du système. Il est suivi, par ordre croissant d'énergie, de BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et enfin du composé pur BaZrS_3 .

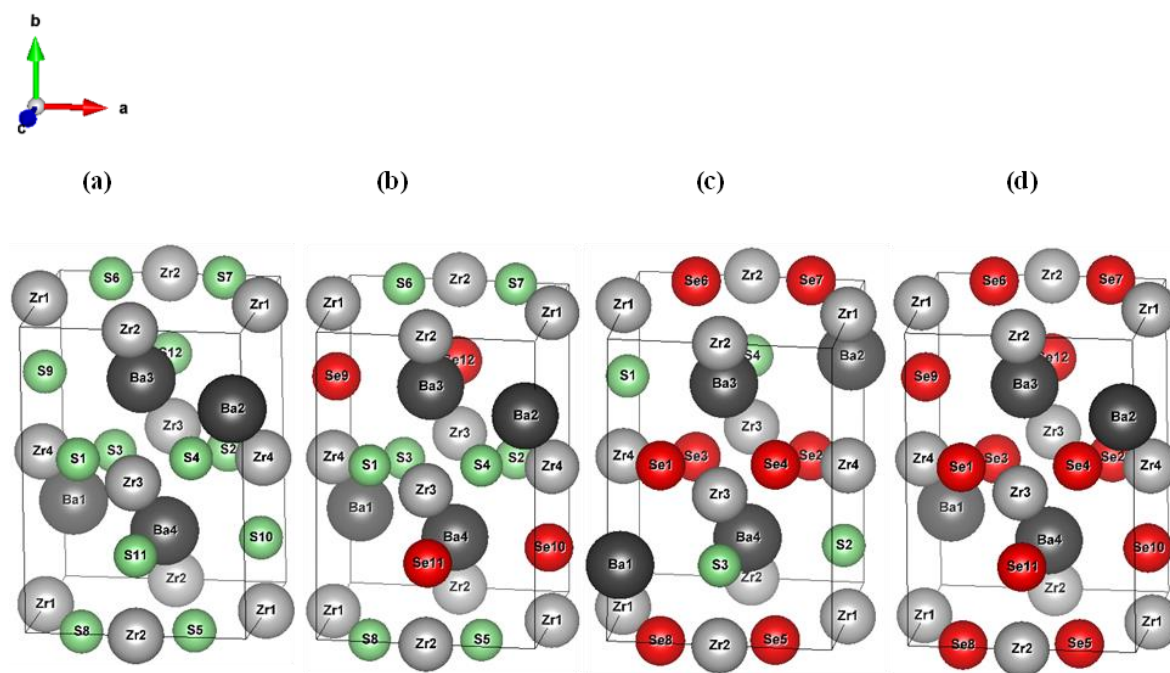


Fig. III.B.1 : Structure cristalline de (a, d) BaZrS_3 et BaZrSe_3 purs et (b, c) BaZrS_2Se et BaZrSSe_2 .

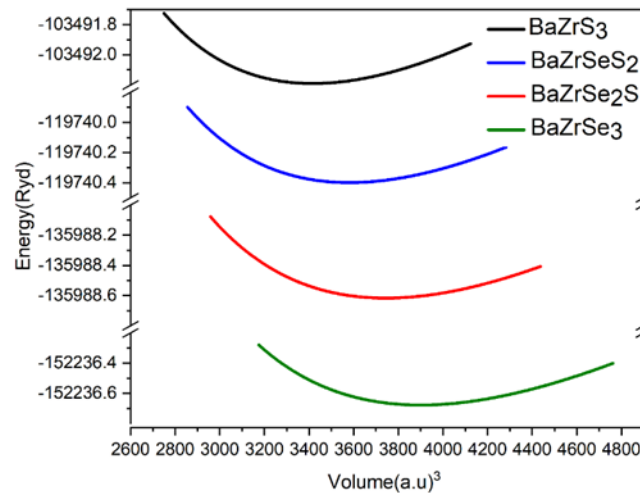


Fig. III.B.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSeS₂ et BaZrSe₃.

Tableau III.B.1 Valeurs calculées, analytiques et expérimentales des constantes de réseau a_0 , b_0 et c_0 , du volume V_0 , du module de compressibilité B_0 , de la dérivée de pression du module de compressibilité B_0' de BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSeS₂, and BaZrSe₃. ^aRef.[141], ^bRef. [139], ^cRef.[140]

Composants	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	V_0 (Å ³)
BaZrS ₃	7,12	10,06	7,05	71,90	4,11	506,17
	7,28 ^a	10,08 ^a	6,90 ^a	73,85 ^a	-	506,34 ^a
	7,04 ^b	9,98 ^b	7,05 ^b	-	-	-
	7,05 ^c	9,98 ^c	7,02 ^c	73,22 ^c	4,15 ^c	495,02 ^c
BaZrS ₂ Se	7,25	10,47	6,98	67,28	4,08	512,61
	7,28 ^a	10,47 ^a	6,94 ^a	69,53 ^a	-	530,4 ^a
BaZrSeS ₂	7,27	10,13	7,52	63,48	4,08	518,84
	7,43 ^a	10,35 ^a	7,16 ^a	65,06 ^a	-	551,50 ^a
BaZrSe ₃	7,44	10,51	7,38	59,75	4,23	577,66
	7,50 ^a	10,65 ^a	7,19 ^a	60,62 ^a	-	574,30 ^a

Le tableau **III.B.1** indique que la variation de x et la position des atomes de Se dans la maille unitaire affectent les valeurs de a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , B_0 et B_0' pour chacun des systèmes alliés. Nos résultats pour les paramètres de réseau à $x = 0$ diffèrent légèrement de ceux à $x = 1, 2$ et 3 , probablement similaires au volume d'équilibre V_0 , au module de compressibilité B_0 et à sa première dérivée B_0' . Nous remarquons que B_0 et V_0 sont inversement proportionnels lorsque $x = 0, 1, 2$ et 3 . La substitution de Se diminue le module de compressibilité. Cependant, le volume d'équilibre augmente.

III.B.4 Propriétés élastiques et la stabilité mécanique

Les constantes élastiques garantissent la stabilité, la rigidité, la dureté et les propriétés de liaison des matériaux, sous une variété de conditions de contrainte-déformation. De plus, il est important pour les applications industrielles, car il nous donne des informations dynamiques sur les nombreux types de forces agissant sur tout matériau donné [130].

Dans ce travail, nous utilisons l'approche « the stress-strain » contrainte-déformation [143][144] pour obtenir les constantes élastiques de $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ dans la structure pertinente.

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \delta_{ij} \partial \delta_{kl}} \quad (\text{III. 12})$$

Où E est l'énergie du cristal δ_{ij} et δ_{kl} sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation.

Pour étudier les propriétés mécaniques, nous examinons d'abord la stabilité mécanique de ces composés. Pour la structure orthorhombique, elle possède neuf constantes élastiques : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} . Par conséquent, la stabilité mécanique d'une structure orthorhombique est donnée par la référence [145] :

$$C_{ij} > 0 \quad (ij = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (\text{III. 13})$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \quad (\text{III. 14})$$

$$C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \quad (\text{III. 15})$$

$$C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \quad (\text{III. 16})$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0 \quad (\text{III. 17})$$

Tableau III.B.2 : Constantes élastiques C_{ij} de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 en orthorhombique. ^aRef [146]

Composants	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
BaZrS_3	125,98	36,65	55,79	148,92	37,93	126,12	30,29	38,47	33,04
	106,0 ^a	39,9 ^a	59,6 ^a	128,9 ^a	48,4 ^a	99,4 ^a	32,9 ^a	42,0 ^a	35,5 ^a
BaZrS_2Se	117,60	34,12	48,66	136,73	35,91	119,41	25,90	35,88	34,24
BaZrSSe_2	110,04	31,94	49,08	124,44	31,41	110,42	26,55	36,49	30,54
BaZrSe_3	105,40	31,66	47,49	123,48	33,67	112,99	12,08	21,16	15,87

Les constantes élastiques pour ces composés qui ont été calculées sont présentées dans le tableau **III.B.2**. Il est constaté que notre cristal pur BaZrS_3 est mécaniquement stable. Par le fait que nos constantes élastiques estimés satisfont les critères de stabilité mécanique pour les phases orthorhombiques.

Pour le BaZrS₃ allié au Se, les constantes de rigidité élastique C_{ij} calculées révèlent que les trois systèmes alliés sont stables et respectent les conditions de stabilité élastique mentionnées ci-dessus.

La constante élastique C_{44} traduit la résistance à la déformation de cisaillement, tandis que C_{11} est associée à la résistance à la compression unidirectionnelle dans le cas d'une déformation uniaxiale [100][147].

Les composés BaZrS_{3-x}Se_x présentent des valeurs de C_{11} plus élevées que celles de C_{12} et C_{44} pour les trois symétries, indiquant une plus grande résistance des cristaux à la compression unidirectionnelle par rapport à la déformation par cisaillement.

Nos résultats peuvent orienter les recherches futures.

Il est clair que toutes ces conditions de stabilité sont satisfaites, prouvant la stabilité mécanique des composés orthorhombiques BaZrS_{3-x}Se_x. À notre connaissance, cela représente la valeur initiale rapportée des constantes élastiques qui nécessite une validation expérimentale.

La technique de Voigt-Reuss-Hill [148][149][150] est utilisée pour obtenir le module de compressibilité B et le module de cisaillement G à partir des constantes élastiques calculées:

$$B_{Voigt} = \frac{1}{9}(C_{11}+C_{22}+C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12}+C_{13}+C_{23}) \quad (III. 18)$$

$$G_{Voigt} = \frac{1}{15}(C_{11}+C_{22}+C_{33}-C_{12}-C_{13}-C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44}+C_{55}+C_{66}) \quad (III. 19)$$

$$B_{Reuss} = [S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12}+S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad (III. 20)$$

$$G_{Reuss} = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12}+S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44}+S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (III. 21)$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_{Reuss}+B_{Voigt}) \quad (III. 22)$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Reuss}+G_{Voigt}) \quad (III. 23)$$

S_{ij} est la matrice inverse de la matrice des constantes élastiques C_{ij} , qui est donnée par[151]:

$$S_{11} = (C_{22}C_{33} - C_{23}^2)/(C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2) \quad (III. 24)$$

$$S_{12} = (C_{13}C_{23} - C_{12}C_{33})/(C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2) \quad (III. 25)$$

$$S_{13} = (C_{12}C_{23} - C_{22}C_{13}) / (C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2) \quad (\text{III. 26})$$

$$S_{22} = (C_{11}C_{33} - C_{13}^2) / (C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2) \quad (\text{III. 27})$$

$$S_{23} = (C_{12}C_{13} - C_{11}C_{23}) / (C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2) \quad (\text{III. 28})$$

$$S_{33} = (C_{11}C_{22} - C_{12}^2) / (C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2) \quad (\text{III. 29})$$

$$S_{44} = 1/C_{44} \quad (\text{III. 30})$$

$$S_{55} = 1/C_{55} \quad (\text{III. 31})$$

$$S_{66} = 1/C_{66} \quad (\text{III. 32})$$

Après cela, nous pouvons obtenir d'autres propriétés mécaniques pour les composés orthorhombiques $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ tels que le coefficient de Poisson en utilisant l'équation suivante, où X est Voigt, Reuss ou Hill [148] :

$$\nu_X = \frac{1}{2} \left[\frac{B_X - (2/3)G_X}{B_X + (1/3)G_X} \right] \quad (\text{III. 33})$$

Le tableau **III.B.3** fournit un résumé du module de compressibilité obtenu B_X , du module de cisaillement G_X , du rapport B_X/G_X et du coefficient de Poisson ν_X . Les composés orthorhombiques $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ se comporteront de manière ductile en raison du critère de 1,75 (Pugh a proposé que si B_X/G_X est supérieur à la valeur critique (1,75), le matériau serait ductile) [152]. Il est bien établi que le coefficient de Poisson du composé $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ présente un caractère anisotrope le long des axes x, y et z. Toutefois, les valeurs calculées à partir des Éqs. (III.33) correspondent à une moyenne prenant en compte l'ensemble des orientations possibles du réseau. Les valeurs associées à des directions particulières devraient être présentées séparément.

Tableau III.B.3 : les valeurs du module de compressibilité B_X (GPa), ν_X (GPa), le module de cisaillement G_X (GPa), le coefficient de Poisson ν_X (GPa), le rapport des modules de Pugh B_X/G_X of BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃ en orthorhombique.

Composants	B_X			G_X			B_X/G_X			ν_X		
	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_R/G_R	B_V/G_V	B_H/G_H	ν_R	ν_V	ν_H
BaZrS ₃	73,53	75,71	74,62	34,96	35,71	35,33	2,10	2,12	2,11	0,23	0,237	0,236
BaZrS ₂ Se	67,66	69,55	68,61	31,95	32,58	32,27	2,12	2,14	2,13	0,24	0,244	0,244
BaZrSSe ₂	62,71	64,42	63,57	29,74	30,27	30,00	2,11	2,13	2,12	0,25	0,250	0,249
BaZrSe ₃	59,99	61,64	60,82	22,44	22,98	22,71	2,68	2,67	2,68	0,25	0,254	0,254

III.B.5 Propriétés dynamiques

Les calculs de phonons ont été réalisés à l'aide du code PHONOPY [135], en combinaison avec la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [136], afin d'étudier le comportement dynamique des composés BaZrS_{3-x}Se_x.

Dans un cristal solide, les phonons sont des modes collectifs quantifiés des vibrations atomiques, définis par leur fréquence (énergie) et leur vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin. Ces quanta de vibration (phonons) interviennent dans de nombreux processus physiques tels que la conduction thermique, la conduction électrique et la dilatation thermique [153].

La stabilité dynamique d'un matériau peut être déterminée à partir de ses spectres de phonons et l'absence de modes mous indique une résistance aux changements structuraux spontanés ou aux transitions de phase sous perturbations thermiques ou mécaniques [154].

La dispersion des phonons calculée pour ces composés, le long des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, ainsi que la densité totale/partielle des états (DOS) des phases orthorhombiques BaZrS_{3-x}Se_x à l'équilibre, sont présentées dans les figures **III.B.3.a**, **Fig. III.B.3.b**, **Fig. III.B.3.c** et **Fig. III.B.3.d**.

La stabilité dynamique d'un composé peut être confirmée par l'absence de fréquences imaginaires dans l'ensemble de la zone de Brillouin sur les courbes de dispersion des phonons [155]. Notamment, toutes les fréquences de phonons calculées dans la première zone de Brillouin sont positives, sans aucune fréquence imaginaire, ce qui suggère la stabilité dynamique des composés BaZrS_{3-x}Se_x.

La densité des états de phonons (DOS) des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$, représentée dans le panneau droit des Figures **III.B.3.(a, b et c)**, fournit des informations supplémentaires sur les propriétés vibrationnelles.

À basse fréquence, la densité d'états des phonons est dominée par les atomes de Ba, avec une certaine contribution des atomes de Zr dans BaZrS_3 .

Dans BaZrS_2Se et BaZrSe_3 , les atomes de Se contribuent légèrement aux modes de basse fréquence, tandis que dans BaZrSSe_2 , les atomes de Zr et de S dominent cette région.

En revanche, la zone de hautes fréquences est dominée par les atomes de Zr dans tous les composés avec de faibles contributions des atomes de S dans BaZrS_3 et BaZrS_2Se et des atomes de Se dans BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

En conclusion, notre étude démontre que les composés orthorhombiques $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ sont structuellement, élastiquement et dynamiquement stables.

Ce résultat contribue à une meilleure compréhension de ces matériaux et permet d'étudier leurs propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques.

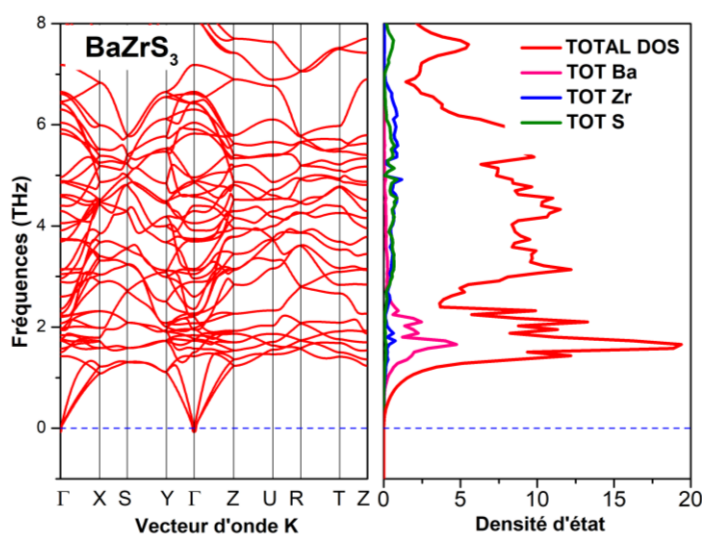


Fig. III.B.3.a : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrS_3 .

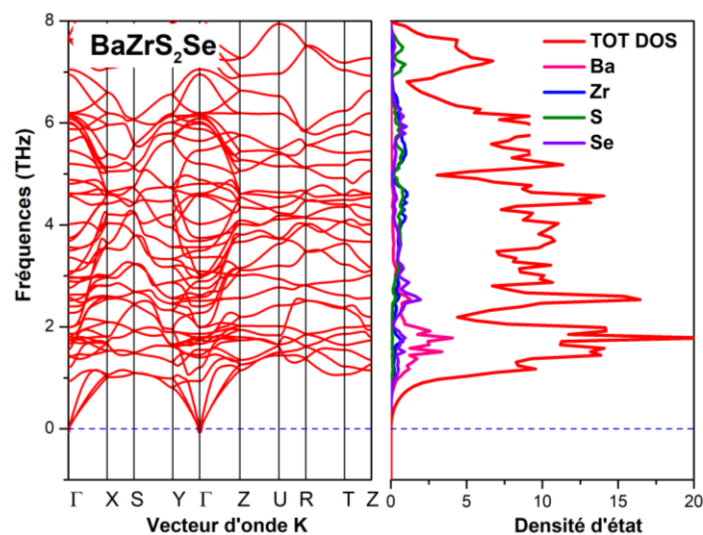


Fig. III.B.3.b : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrS_2Se .

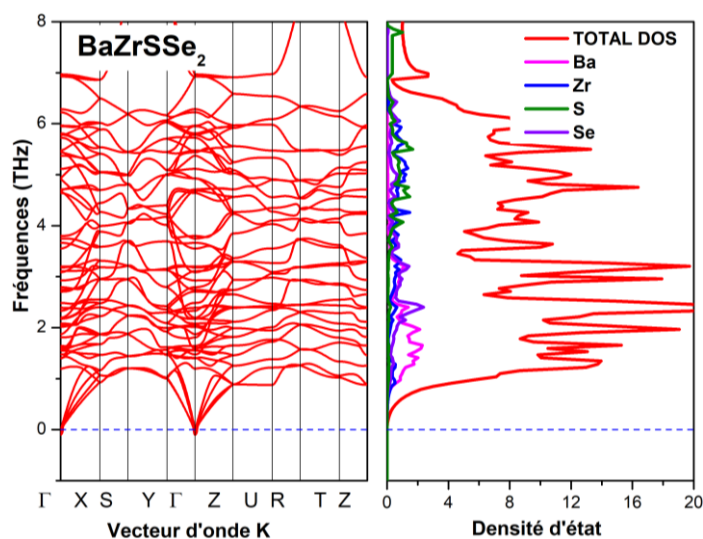


Fig. III.B.3.c : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrSSe_2

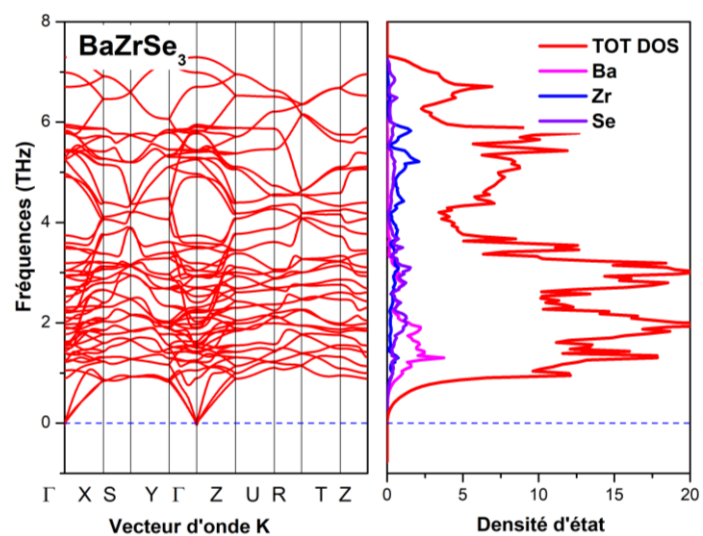


Fig. III.B.3.d : Courbes de dispersion des phonons et densités d'états (totale et partielles) du composé BaZrSe_3

III.B.6 Propriétés électroniques et la masse effective des porteurs de charge

Afin de mieux comprendre comment l'alliage d'atomes de « Se » affecte les propriétés électroniques de BaZrS_3 , nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états totale des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ. Les résultats présentés dans les Figures **III.B.4.a**, **Fig. III.B.4.b**, **Fig. III.B.4.c** et **Fig. III.B.4.d** correspondent aux calculs effectués avec le potentiel TB-mBJ

Les calculs de la structure de bande ont été réalisés en suivant un chemin le long des points de plus haute symétrie Γ , X, S, Y, Γ , Z, U, R, T et Z de la zone de Brillouin, le zéro de l'énergie étant choisi pour correspondre au niveau d'énergie de Fermi.

Il peut être noté à partir de les Figures **III.B.4.a**, **Fig. III.B.4.b**, **Fig. III.B.4.c** et **Fig. III.B.4.d** que les courbes de la structure de bande ne passent pas par le niveau de Fermi pour BaZrS_3 et BaZrS_2Se . Le cristal pur BaZrS_3 a une bande interdite de 1,61 eV et pour les concentrations étudiées de $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ avec une augmentation de la substitution Se-S, la bande interdite d'énergie diminue de 1,442 à 1,229 pour BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 puis augmente à 1,258 eV pour BaZrSe_3 respectivement, ce qui indique que tous les matériaux sont des semi-conducteurs. Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont tous deux situés au point de haute symétrie Γ . Cela signifie que $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ avec $x=0,1,2$ et 3 ont des bandes interdites directes (Γ - Γ). Il est clair d'après le tableau **III.B.4** que les gaps de bande obtenus sont en accord avec les données expérimentales rapportées par Sadeghi et al. [156] et les données analytiques par Odeh et al. [141] et qu'il existe une différence importante entre les valeurs calculées avec la méthode GGA-PBE et la méthode TB-mBJ, comme le montrent les différences dans le tableau **III.B.4**; Cependant, en utilisant les estimations TB-mBJ, nous avons pu obtenir une bonne valeur pour la bande interdite d'énergie.

La bande interdite a été considérablement réduite dans BaZrSe_3 , ce qui en fait un candidat pour absorber la lumière dans les cellules solaires.

La densité d'états totale calculée pour BaZrS_3 et ses alliages, où l'énergie est mise à l'échelle par rapport au niveau de Fermi comme montré dans les figures **III.B.5.a** et **Fig. III.B.5.b**. Pour tous les composés, il peut être divisé en quelques parties très similaires. La contribution principale à la bande de valence provient des orbitales p des atomes de chalcogène, tandis que la bande de conduction est dominée par les orbitales d des atomes de Zr, comme illustré dans les figures **III.B.4.a**, **Fig. III.B.4.b**, **Fig. III.B.4.c** et **Fig. III.B.4.d**

Pour identifier la contribution des orbitales atomiques, nous avons analysé les régions de la bande de valence et de la bande de conduction du PDOS. Pour BaZrS_3 , nous avons

remarqué que la contribution de Zr et S est largement due aux orbitales d et p, respectivement. Dans la région de la bande de valence et près du niveau de Fermi, l'orbital S-p contribue fortement hybrider avec Zr-d. Aux alentours de -4 eV, nous avons observé un pic modéré de l'orbital S-p. Cependant, la région de la bande de conduction a été formée principalement par la contribution majeure des orbitales Zr-d combinées avec S-p. Par conséquent, la bande inversée de BaZrS₃ est confirmée.

La densité d'états partielle pour BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃ est montrée dans les figures **III.B.5.a** et **Fig. III.B.5.b**. Nous avons observé que l'orbitale p du Se est fortement intensifiée dans la région de la bande de valence. De plus, l'orbitale p de S domine totalement dans les composés BaZrS₂Se et BaZrSSe₂. Dans la région de la bande de conduction, il est clair que Zr-d domine de manière significative, en interaction avec Se-p. Dans le cas de BaZrS_{3-x}Se_x, la contribution dans les régions de la bande de valence et de conduction provient des orbitales combinées des atomes de Zr, S et Se.

Tableau III.B.4 Valeurs calculées, analytiques et expérimentales de l'énergie de Gap E_g de BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ and BaZrSe₃ en utilisant l'approche GGA-PBE et TB-mBJ.

^aRef[156], ^bRef. [141]

Composés	Points de haute symétrie	E_g (eV)			
		Ce travail		Données expérimentales	Données théoriques
		GGA-PBE	TB-mBJ	PCS	GGA-PBE
BaZrS ₃	$\Gamma-\Gamma$	1,212	1,610	1,94 ^a	0,963 ^b
BaZrS ₂ Se	$\Gamma-\Gamma$	1,057	1,442	1,70 ^a	0,927 ^b
BaZrSSe ₂	$\Gamma-\Gamma$	0,903	1,229	1,52 ^a	0,769 ^b
BaZrSe ₃	$\Gamma-\Gamma$	0,928	1,258	1,51 ^a	0,705 ^b

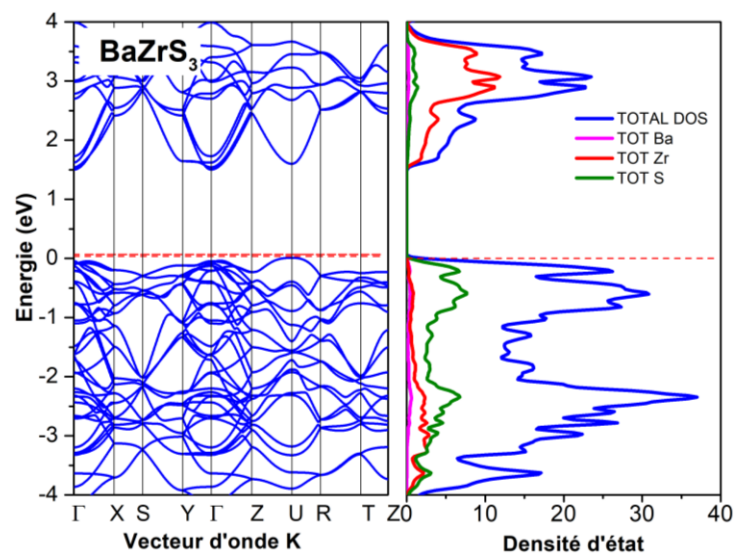


Fig. III.B.4.a : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrS_3

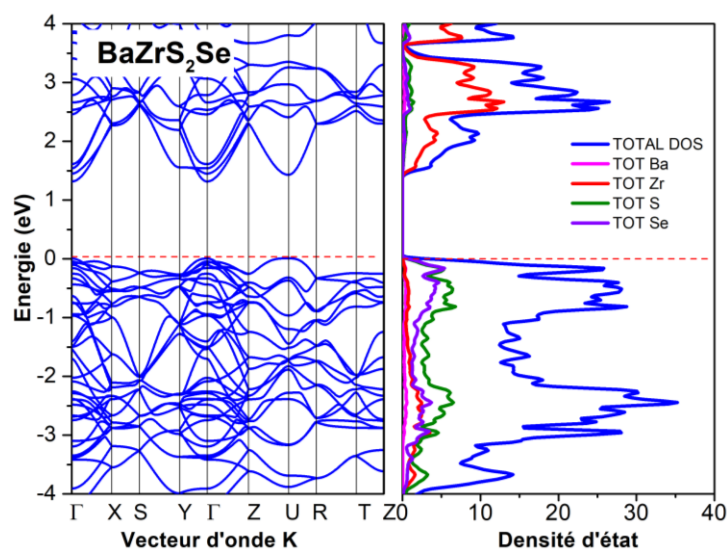


Fig. III.B.4.b : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrS_2Se

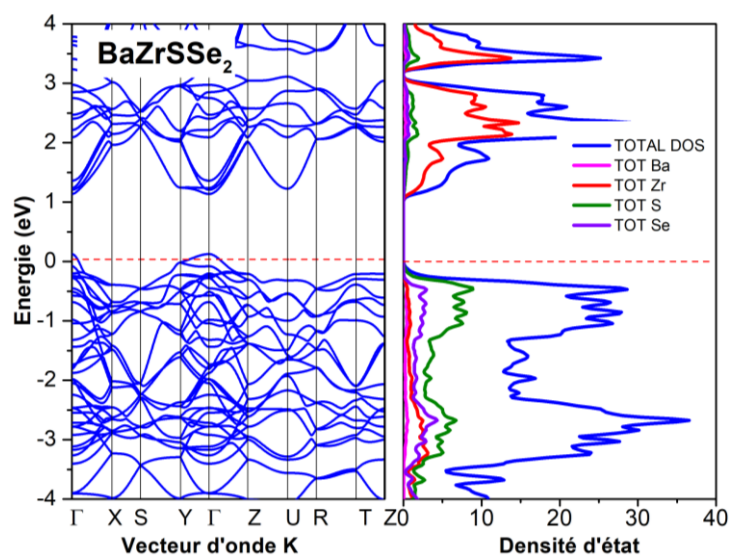


Fig. III.B.4.c : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrSSe_2

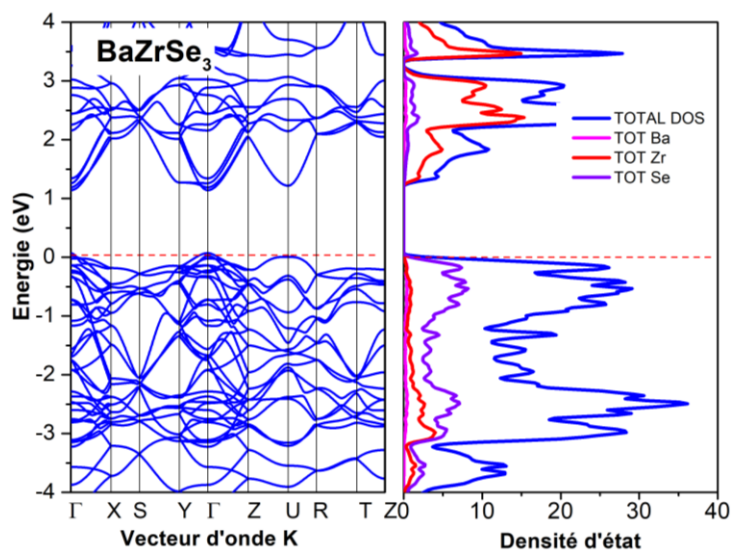


Fig. III.B.4.d : Structure de bandes électroniques et densités d'états du composé BaZrSe_3

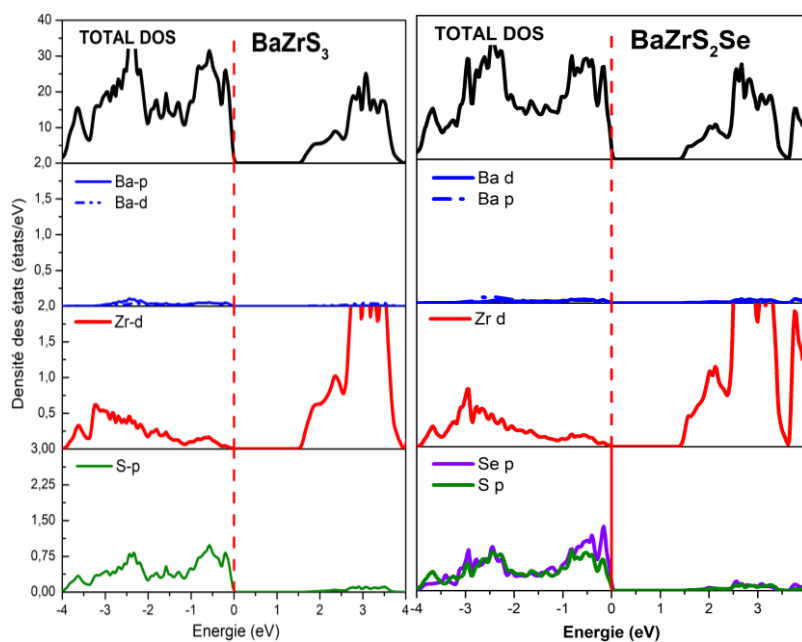


Fig.III.B.5.a: Densités d'états totales et partielles de BaZrS_3 et BaZrS_2Se .

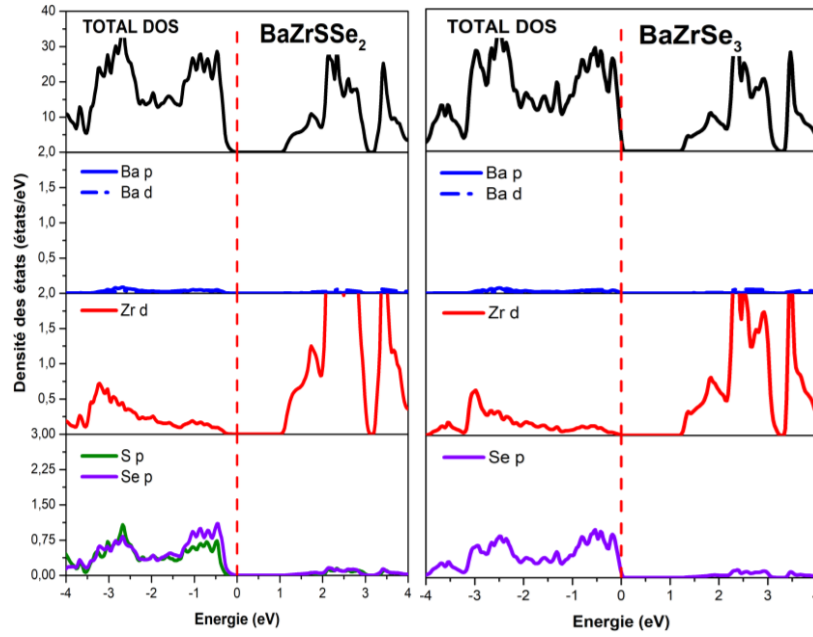


Fig.III.B.5.b: Densités d'états totales et partielles de BaZrSSe₂ et BaZrSe₃.

La masse effective des porteurs de charge (électrons et trous) est un paramètre clé qui contrôle le comportement de transport dans les matériaux semi-conducteurs. Elle reflète la facilité avec laquelle les porteurs répondent aux forces externes, telles qu'un champ électrique appliqué.

Dans les pérovskites chalcogénides comme BaZrS_{3-x}Se, la masse effective est fortement influencée par la structure de bandes du matériau, laquelle dépend elle-même du degré de substitution du soufre par le sélénium.

Dans cette étude, nous avons calculé les masses effectives aux points de haute symétrie proches du minimum de la bande de conduction (CBM) et du maximum de la bande de valence (VBM) pour BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃.

Les masses effectives ont été extraites en ajustant la relation de dispersion E-k près des bords de bandes à l'aide de l'approximation parabolique, selon la formule (III.34) :

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (\text{III. 34})$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite.

Les valeurs de masse effective obtenues sont présentées dans le tableau **III.B.5**. Ces résultats indiquent clairement que la masse effective des trous est significativement plus élevée que celle des électrons. De plus, l'énergie de liaison des excitons dans ces structures diminue à mesure que la teneur en sélénium augmente dans le composé.

Une masse effective réduite facilite une mobilité accrue des porteurs, ce qui est particulièrement avantageux pour les applications photovoltaïques[155]. Par ailleurs, le rapport entre les masses effectives des trous et des électrons (m_h/m_e) impacte directement la mobilité globale des porteurs ainsi que la dynamique de recombinaison. Un rapport de masse plus faible implique un transport de charge plus équilibré et plus efficace, renforçant le potentiel des matériaux $BaZrS_{3-x}Se$ pour la conversion d'énergie solaire à haut rendement.

Ces résultats confirment clairement que la masse effective des trous est significativement plus élevée que celle des électrons.

Tableau III.B.5 : Masses effectives des porteurs calculées, $m_e^*(m_0)$ et $m_h^*(m_0)$, au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence, respectivement, pour $BaZrS_3$, $BaZrS_2Se$, $BaZrSSe_2$ et $BaZrSe_3$, en utilisant l'approximation TB-mBJ.

^aRéf [157].

Composés	Masse effective			
	Ce travail (mBJ)		Autres travaux(PBEsol) ^a	
	$m_e^*(m_0)$	$m_h^*(m_0)$	$m_e^*(m_0)$	$m_h^*(m_0)$
$BaZrS_3$	0,4044	1,2940	0,534	0,849
$BaZrS_2Se$	0,3961	0,8534	0,456	0,610
$BaZrSSe_2$	0,5562	0,8644	0,523	0,938
$BaZrSe_3$	0,3348	0,6535	0,500	1,097

III.B.7 Propriétés optiques

III.B.7.1 Fonction diélectrique

Des calculs ont été effectués pour les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$, la bande interdite optique, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $K(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$.

Le comportement d'absorption est exprimé par la partie imaginaire ($\varepsilon_2(\omega)$) de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence, tandis que la polarizabilité électronique et la dispersion anormale du matériau sont exprimées par la composante réelle ($\varepsilon_1(\omega)$).

Les parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la réponse diélectrique des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ont été calculées dans l'intervalle d'énergie compris entre 0 et 6 eV.

Les courbes de la partie réelle dans la figure **III.B.6** montent jusqu'à atteindre le pic principal le long des trois directions cristallographiques et descendent au niveau zéro, les valeurs sont extraites de la figure **III.B.6** et regroupées dans le tableau **III.B.6** et le tableau **III.B.7**, respectivement. Après une période de diminution et d'augmentation, $\varepsilon_1(\omega)$ a atteint des valeurs négatives.

Pour $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$, nous avons observé que la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est plus faible pour $x = 0$ (correspondant à BaZrS_3) par rapport à $x = 1, 2$ et 3 . Spécifiquement, $\varepsilon_1(\omega)$ dépasse 12,42 pour BaZrS_3 tandis qu'il dépasse 13,36 pour BaZrS_2Se , 14,47 pour BaZrSSe_2 et 15,54 pour BaZrSe_3 . De plus, nous avons remarqué que lorsque la polarisation du champ électrique est parallèle à l'axe y ($E//y$), $\varepsilon_1(\omega)$ est plus élevée que lorsqu'elle est parallèle aux axes x et z ($E//x$ et $E//z$).

La polarizabilité électronique d'un matériau peut être comprise à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ présentée dans la figure **III.B.6**. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est essentielle dans mBJ. Basé sur les valeurs initiales des courbes, elles sont calculées et présentées dans le tableau **III.B.7** dans les trois directions de la cristallographie. La limite à fréquence nulle de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ a des valeurs moyennes de 7,8, 8,44, 9,17 et 9,51 pour BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 , respectivement. Ces résultats démontrent clairement l'anisotropie des propriétés optiques le long de différentes directions cristallographiques.

Selon ces résultats, il y a une forte dispersion anormale à ces énergies et la dispersion anormale se produit à des niveaux d'absorption élevés. Lorsque le rayonnement électromagnétique interagit avec la matière, il se disperse et s'absorbe [141] et des valeurs

négligables de $\varepsilon_1(\omega)$ indiquent que le composé a perdu sa propriété diélectrique et est classé comme un métal [158].

Les valeurs positives de $\varepsilon_1(\omega)$ montrent qu'à certaines fréquences, les matériaux agissent davantage comme un diélectrique transparent. À mesure que la lumière pénètre dans la substance, elle interagit avec des dipôles électriques et des charges, qui absorbent et transfèrent l'énergie.

La réponse diélectrique est similaire à celle d'un isolant ou d'un semi-conducteur puisque qu'il n'y a pas de résonance collective des électrons de surface. La lumière est principalement transmise plutôt que réfléchi.

Les pics signifient l'ajustement de l'énergie photonique de la lumière pour correspondre à des transitions électroniques spécifiques des bandes de valence occupées aux bandes de conduction inoccupées. Lorsque l'énergie du photon s'aligne avec la différence d'énergie de la bande, l'absorption augmente fortement, entraînant un pic. L'augmentation de la force d'oscillation du dipôle électrique conduit à un pic dans $\varepsilon_1(\omega)$.

La partie imaginaire détermine la valeur d'absorption des matériaux pour les transitions entièrement différentes entre les groupes de conduction et de valence. La courbe montrée dans la figure **III.B.6** a commencé le déplacement depuis le bord d'absorption fondamental, qui était le point clé pour la fonction diélectrique. Il est défini comme une discontinuité abrupte dans le spectre d'absorption d'une substance. Ces discontinuités apparaissent à des longueurs d'onde où l'énergie d'un photon absorbé est corrélée avec la transition électronique. Lorsque l'énergie du rayonnement incident tombe en dessous du travail nécessaire pour expulser un électron d'un ou plusieurs états quantiques dans l'atome absorbant constituant, le rayonnement incident n'est plus absorbé par cet état [141].

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ dans la figure **III.B.6** indique que les composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ont des bords d'absorption de 1,6 pour BaZrS_3 , 1,3 pour BaZrS_2Se , 1,04 pour BaZrSSe_2 et 1,24 pour BaZrSe_3 le long des axes x, y et z. La valeur du pic principal dans le spectre d'absorption a été observée et atteinte dans le tableau **III.B.6**. De plus, les courbes démontrent l'excellente capacité d'absorption des composés dans l'intervalle d'énergie, qui était de 1,6–6 eV pour BaZrS_3 , 1,3–6 eV pour BaZrS_2Se , 1,04–6 eV pour BaZrSSe_2 , et 1,24–6 eV pour BaZrSe_3 .

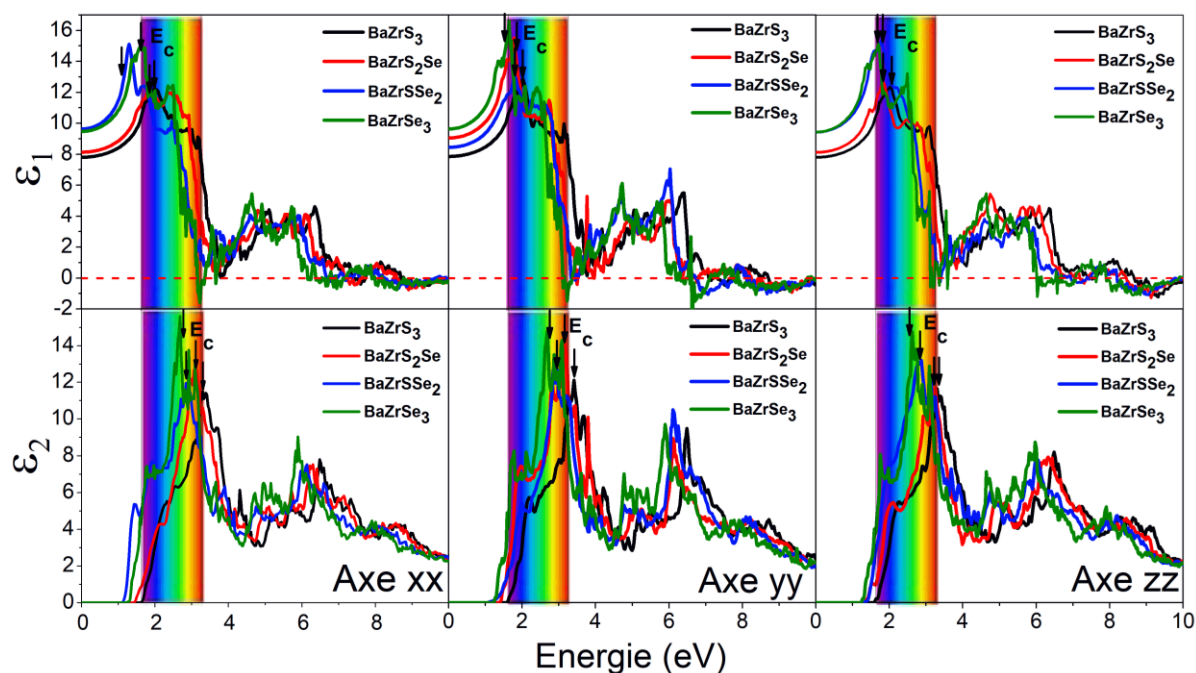


Fig.III.B.6 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃.

III.B.7.2 Coefficient d'absorption et bande interdite optique

L'amplitude à laquelle un matériau absorbe l'énergie des photons est mesurée par le coefficient d'absorption optique, ou $\alpha(\omega)$. La partie imaginaire de la fonction diélectrique se rapporte au coefficient d'absorption par l'expression suivante (III.35):

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III. 35})$$

$k(\omega)$ représente le coefficient d'extinction.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est indiqué dans la figure **III.B.7**. Les bords d'absorption des composés se situent dans le spectre visible à proche infrarouge et commencent à 1,6 eV pour BaZrS₃, 1,3 eV pour BaZrS₂Se, 1,1 eV pour BaZrSSe₂ et 1,2 eV pour BaZrSe₃.

L'effet de la substitution par le sélénium (Se) est de réduire l'énergie nécessaire à l'absorption, déplaçant ainsi le seuil d'absorption du domaine ultraviolet (UV) vers celui de la lumière visible. Cela est clairement observé lorsque l'énergie de la bande d'absorption diminue de BaZrS₃ à BaZrSe₃ lors de la substitution progressive du S par le Se.

L'absorption optique ne se produit pas à une énergie photonique nulle, comme le montre la figure **III.B.7**. Les composés BaZrS_{3-x}Se_x ont par conséquent une bande interdite optique. Pour BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃, le coefficient d'absorption atteint une valeur maximale le long des trois directions cristallographiques et ils sont listés dans le tableau **III.B.6**.

Nos composés présentent une bande interdite directe, nous devons donc utiliser l'équation suivante (III.36) pour étudier la bande interdite optique à partir du coefficient d'absorption, comme cela apparaît dans la figure III.B.8.

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (\text{III.36})$$

La bande interdite optique de BaZrS_3 diminue avec l'insertion de Se, à l'exception le long de l'axe x, où la bande interdite diminue de BaZrS_3 à BaZrS_2Se puis augmente pour BaZrSe_3 , les bandes interdites optiques sont extraites de la figure III.B.8 et regroupées dans le tableau III.B.6.

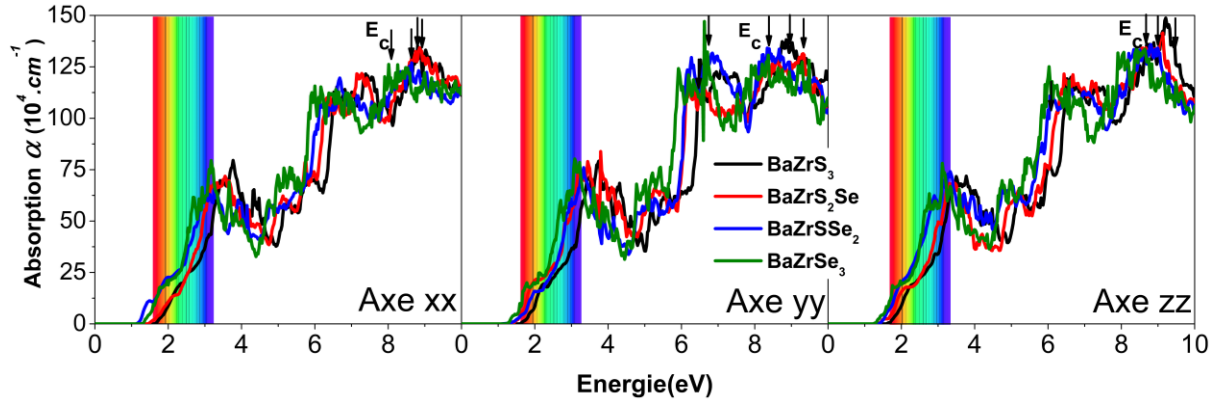


Fig.III.B.7 : Coefficient d'absorption de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

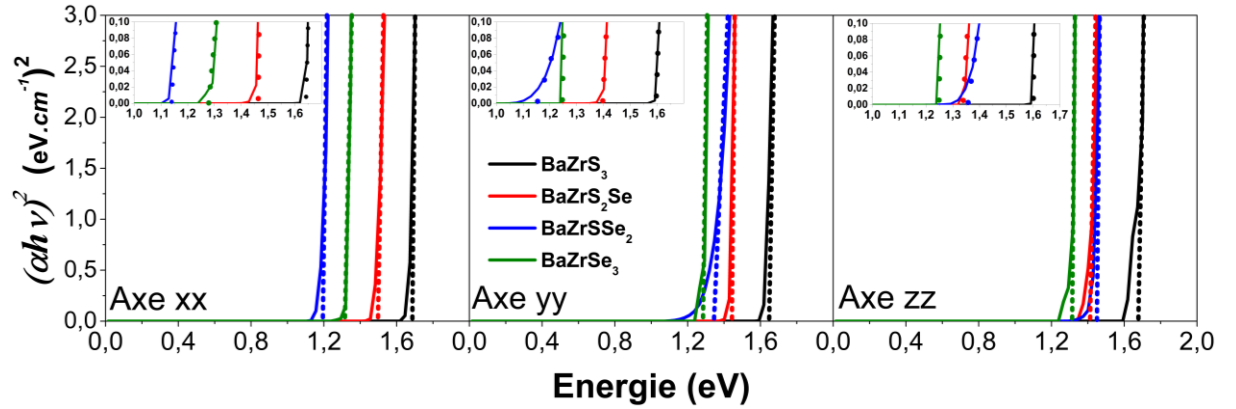


Fig.III.B.8 : Bande interdite optique de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

III.B.7.3 Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Après avoir calculé l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ présentés dans la figure III.B.9, l'indice de réfraction est lié à la partie réelle de la fonction diélectrique comme indiqué dans l'équation (III.37) :

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.37})$$

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ utilise l'expression suivante :

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.38})$$

Dans les mêmes conditions de simulation, l'indice de réfraction augmente avec l'insertion de Se comme le montre la **figure III.B.9**.

Il a été déterminé que l'indice de réfraction statique à énergie nulle $n(0)$ pour BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 et les résultats sont présentés dans le tableau **III.B.7**. Une forte absorption est indiquée par les valeurs les plus élevées de l'indice de réfraction le long des trois directions avec une dispersion anormale et elles sont présentées dans le tableau **III.B.6**. Les valeurs les plus notables de l'indice de réfraction étaient de 4,11 pour BaZrSe_3 à 1,66 eV, le long des axes y.

Nous remarquons également qu'un matériau avec un coefficient d'extinction élevé montre une forte absorption de la lumière. La figure **III.B.10** montre que BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 ont des valeurs énormes de $k(\omega)$ à faibles énergies allant des régions visibles aux UV.

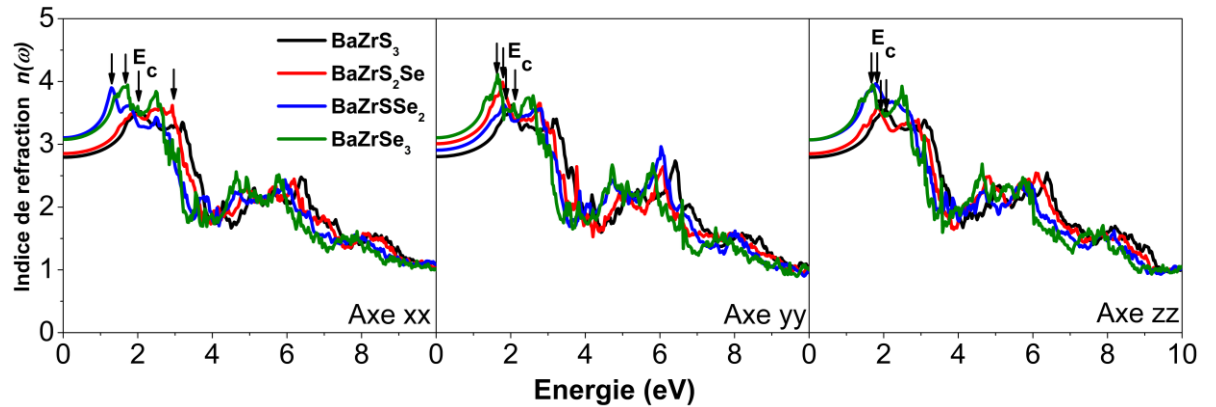


Fig.III.B.9: Indice de réfraction $n(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

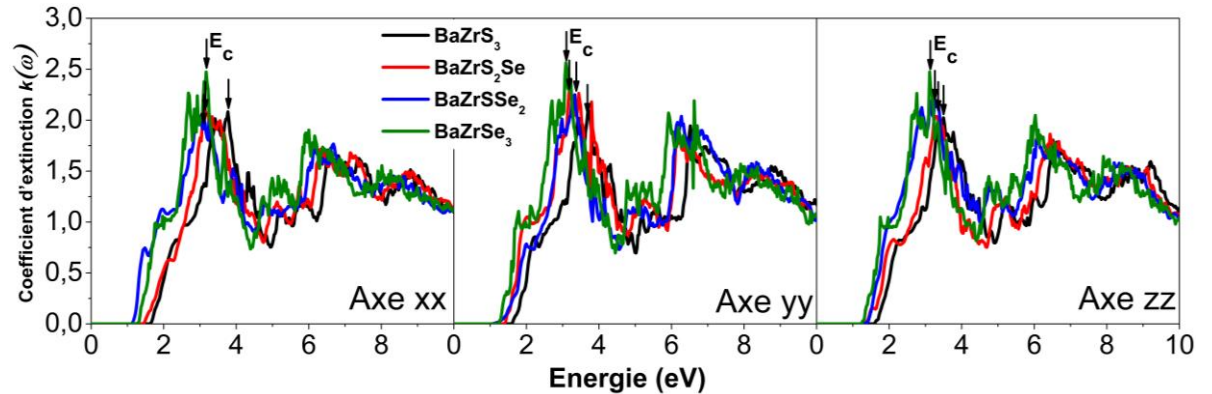


Fig.III.B.10 : Coefficient d'extinction $K(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

III.3.4 La réflectivité et la conductivité optique

La réflectivité, ou le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière réfléchie, est calculée afin d'étudier le comportement optique de surface des composés à l'étude. En utilisant $n(\omega)$ et $k(\omega)$, la réflectivité à incidence normale $R(\omega)$ de chaque échantillon peut être déterminée à l'aide de l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}. \quad (\text{III. 39})$$

La réflectivité optique $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ est tracée dans la figure **III.B.11**. Les valeurs de la réflectivité à fréquence nulle $R(0)$ pour BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 sont présentées dans le tableau **III.B.7**. La réflectivité maximale pour ces composés a été présentée dans le tableau **III.B.6**. Il est avantageux pour les applications photovoltaïques (PV) que ces pourcentages des valeurs de réflectivité à faible énergie puissent être considérés comme hautement réfléchissants.

Enfin, nous utilisons la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour donner les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$ de chaque composé dans la figure **III.B.12**. En utilisant la formule, nous avons déterminé une plage d'énergies entre 0 et 10 eV.

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 40})$$

Pour BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 , cela commence respectivement à environ 1,6 eV, 1,4 eV, 1,1 eV et 1,2 eV.

De nombreux pics peuvent être observés dans les courbes de $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$, qui témoignent de la présence d'excitations électroniques collectives, provoquées par le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Aux compositions avec $x = 0, 1, 2$ et 3 , les distributions de pics restent comparables.

Le point critique représente l'énergie seuil à laquelle les différents paramètres optiques $\varepsilon_2(\omega)$, $k(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ commencent à répondre à la radiation incidente. Le tableau **III.B.6** présente ces points. Les valeurs statiques élevées de la constante diélectrique $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$, présentées dans le Tableau **III.B.7**, sont favorables à l'amélioration des performances des dispositifs optoélectroniques [159].

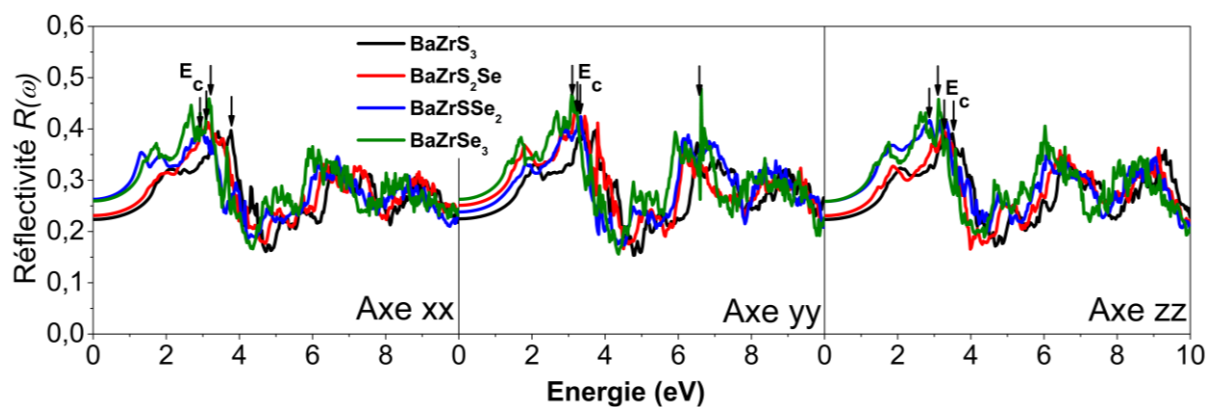


Fig.III.B.11: Réflectivité $R(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

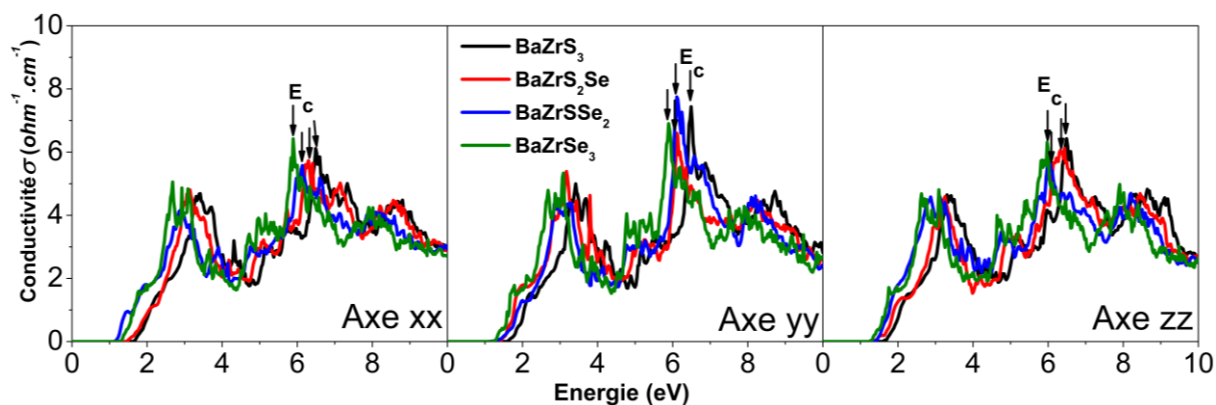


Fig.III.B.12: Conductivité optique $\sigma(\omega)$ de BaZrS_3 , BaZrS_2Se , BaZrSSe_2 et BaZrSe_3 .

Tableau III.B.6 : Points critiques dans les courbes de $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $\alpha(\omega)$ et $n(\omega)$ pour BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃

	Direction	$\varepsilon_1(\omega)$	Energie (eV)	$\varepsilon_2(\omega)$	Energie (eV)	$\alpha(\omega).(10^{-3})$	Energie (eV)	$n(\omega)$	Energie (eV)
BaZrS ₃	x	12,19	2,03	11,47	3,31	7,01	5,97	3,51	2,05
	y	12,79	2,03	12,11	3,41	8,26	6,49	3,61	2,04
	z	12,30	2,02	11,57	3,30	6,80	6,49	3,54	2,04
BaZrS ₂ Se	x	12,01	1,83	12,65	3,06	6,32	6,05	3,61	2,92
	y	15,41	1,78	14,11	3,17	7,34	6,11	3,98	1,79
	z	12,67	1,83	11,63	3,25	6,36	6,30	3,58	1,84
BaZrSSe ₂	x	15,09	1,29	11,94	2,86	6,81	6,43	3,89	1,29
	y	12,96	1,8	12,66	2,84	8,61	6,11	3,62	1,80
	z	15,36	1,78	13,20	2,87	6,20	6,13	3,96	1,78
BaZrSe ₃	x	15,01	1,62	15,57	2,68	7,13	6,49	3,94	1,73
	y	16,59	1,64	14,77	2,67	7,67	5,88	4,11	1,66
	z	15,02	1,69	14,74	2,62	7,13	5,89	3,94	1,70

Tableau III.B.7 : Valeurs statiques ($\varepsilon_1(0)$, $n(0)$ et $R(0)$ et points critiques ($\varepsilon_1(\omega)=0$, $K(\omega)$, $\sigma(\omega)=0$ et $\alpha(\omega)$) pour BaZrS₃, BaZrS₂Se, BaZrSSe₂ et BaZrSe₃.

Composé	Direction	Limite à fréquence nulle			Points critiques (eV)				
		$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$	$\varepsilon_1(\omega)=0$	$K(\omega)$	$\sigma(\omega)=0$	$\alpha(\omega).10^{-3}$	Gap optique
BaZrS ₃	x	7,8	2,79	0,22	7,41	2,08	1,65	7,01	1,67
	y	7,86	2,80	0,22	7,07	2,08	1,59	8,26	1,68
	z	7,85	2,78	0,22	7,50	2,01	1,59	6,80	1,68
BaZrS ₂ Se	x	8,13	2,85	0,23	7,23	2,09	1,45	6,32	1,56
	y	9,06	3,00	0,25	3,46	2,32	1,39	7,34	1,45
	z	8,13	2,85	0,23	6,68	2,03	1,33	6,36	1,56
BaZrSSe ₂	x	9,63	3,10	0,26	6,67	2,03	1,11	6,81	1,18
	y	8,45	2,91	0,23	3,34	2,25	1,16	8,61	1,44
	z	9,43	3,06	0,26	3,37	2,19	1,33	6,20	1,43
BaZrSe ₃	x	9,47	3,07	0,25	3,15	2,46	1,29	7,13	1,30
	y	9,64	3,10	0,26	3,1	2,56	1,23	7,67	1,25
	z	9,42	3,06	0,26	3,12	2,48	1,24	7,13	1,30

III.B.8 Propriétés thermodynamiques

En utilisant l'approximation quasi-harmonique intégrée dans le programme Gibbs2 [134], nous avons étudié les propriétés thermodynamiques des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1, 2$ et 3) dans cette section à des températures allant de 0 K à 1000 K avec des effets de pression de 0 GPa à 12 GPa. Les figures **III.B.12**, **III.B.13** et **III.B.14** montrent les graphiques correspondants pour certaines des quantités thermodynamiques affectées par la température et la pression. Cela inclut le changement de volume d'équilibre (V_0), le module de compressibilité (B'), la capacité calorifique à volume constant (C_v) et (C_p), le coefficient de dilatation thermique (α) et la température de Debye (θ_D).

La figure **III.B.12(a)** montre la variation du volume V_0 en fonction de la température à différentes pressions. Le volume augmente légèrement avec la température pour toutes les pressions nécessaires, ce qui signifie qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la distance interatomique. De plus, il est clair que le volume diminue rapidement pour tous les matériaux à mesure que la pression augmente, ce qui suggère que la pression est la raison de la diminution de la longueur des liaisons atomiques. En conséquence, la pression influence le changement de volume plus que la température. D'autre part, comme l'illustre la figure **III.B.12(b)**, le module de compressibilité B' augmente sensiblement avec l'augmentation de la pression tandis qu'il diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Cela indique que la dureté des cristaux diminue avec l'augmentation de la température.

Les variations des capacités thermiques C_v et C_p des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ en fonction de la température et de la pression sont montrées dans la figure **III.B.13(a,b)**. C_p et C_v se comportent de la même manière et sont comparables à des températures plus basses; à $T = 0\text{K}$, $C_v = C_p = 0 \text{ J}/(\text{mol.K})$. À toutes les pressions, C_v augmente de manière exponentielle et rapide à mesure que la température monte entre 0 et 400 K. Cette augmentation, proportionnelle à T^3 , est causée par les effets anharmoniques, souvent connus sous le nom de loi de Debye. C_v augmente progressivement à toutes les pressions requises à mesure qu'il approche d'une valeur connue sous le nom de limite de Dulong-Petit à des températures supérieures à 400 K, démontrant que les influences anharmoniques sur C_v sont réduites à haute température. C_v diminue lorsque la pression augmente tout en maintenant une température constante. L'influence de la pression sur la capacité thermique C_v est plus grande à des températures plus basses qu'à des températures plus élevées. De plus, la

pression a moins d'impact sur C_v que la température. Parallèlement, le C_v se sature à la limite de Dulong-Petit.

C_p augmente progressivement et de manière cohérente lorsque la température dépasse 300 K, ce qui suggère l'existence d'un terme supplémentaire. Celui-ci est donné par la relation [160] :

$$C_p = C_v + VT\beta^2 \quad (\text{III. 41})$$

Où β est le coefficient de dilatation thermique volumique,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III. 42})$$

Et B est le module de compressibilité isotherme,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III. 43})$$

Le coefficient de dilatation thermique (α) dans l'industrie et la technologie en fait l'une des quantités thermodynamiques les plus importantes. α montre comment la taille et la forme d'un matériau varient avec les changements de température. L'expansion thermique des composés $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ en fonction de la pression et de la température est montrée dans la figure **III.B.14.(a)**. Comme on peut le voir, lorsque la température augmente entre 0 et 300 K, α augmente de manière exponentielle et rapide à toutes les pressions nécessaires, tandis qu'à des températures supérieures à 300 K, elle augmente progressivement et de manière constante. Une augmentation de α avec la température signifie un transfert de chaleur plus important au sein du réseau cristallin. Une forte réduction de α est observée lorsque la pression augmente à température constante.

Un élément essentiel dans la définition des caractéristiques thermodynamiques est la température de Debye, ou θ_D . Contrairement à la température ordinaire T , qui mesure l'agitation thermique moyenne des atomes et reflète l'état énergétique actuel du système, θ_D n'est pas une température au sens physique du terme. Il s'agit d'une constante caractéristique du matériau, exprimée en Kelvin par commodité, qui représente la fréquence maximale de vibration collective des atomes du réseau cristallin. En d'autres termes, T décrit combien les atomes s'agitent à un instant donné, tandis que θ_D fixe la limite supérieure de vibration que le réseau peut physiquement atteindre, selon sa rigidité et sa structure.

La température du cristal augmente à partir du zéro absolu, provoquant une vibration progressive des atomes à l'intérieur du réseau. Les atomes peuvent vibrer, leur maximum se produisant à θ_D . La figure **III.B.14.(b)** montre la température de Debye en fonction des variations de température, estimée à différentes plages de pression. Le θ_D à toute pression

spécifiée d'intérêt est presque constant dans la plage de température de 0 à 100 K, suggérant que la distance interatomique augmente régulièrement avec l'augmentation de la température et que les effets anharmoniques sont négligeables dans cette plage. θ_D au-dessus de 100 K augmente significativement avec la pression à toute température fixe, mais à des pressions plus faibles, θ_D diminue légèrement. En conséquence, la pression affecte significativement la valeur de θ_D plutôt que la température.

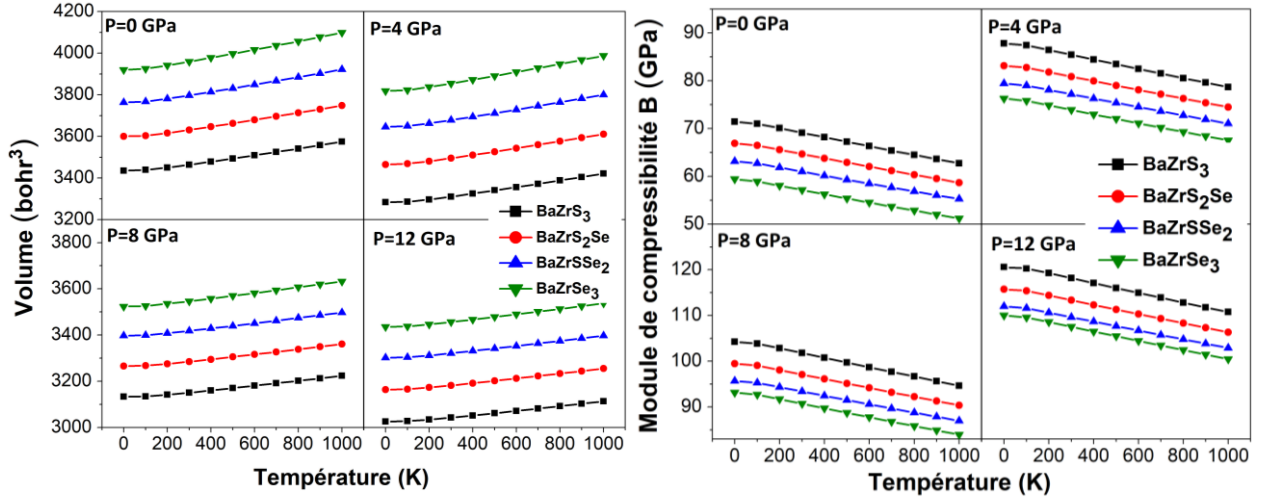


Fig.III.B.12: (a) Variation du volume, (b) Module de compressibilité B des composés BaZrS_{3-x}Se_x ($x = 0, 1, 2$ and 3) en fonction de la température, sous différentes pressions.

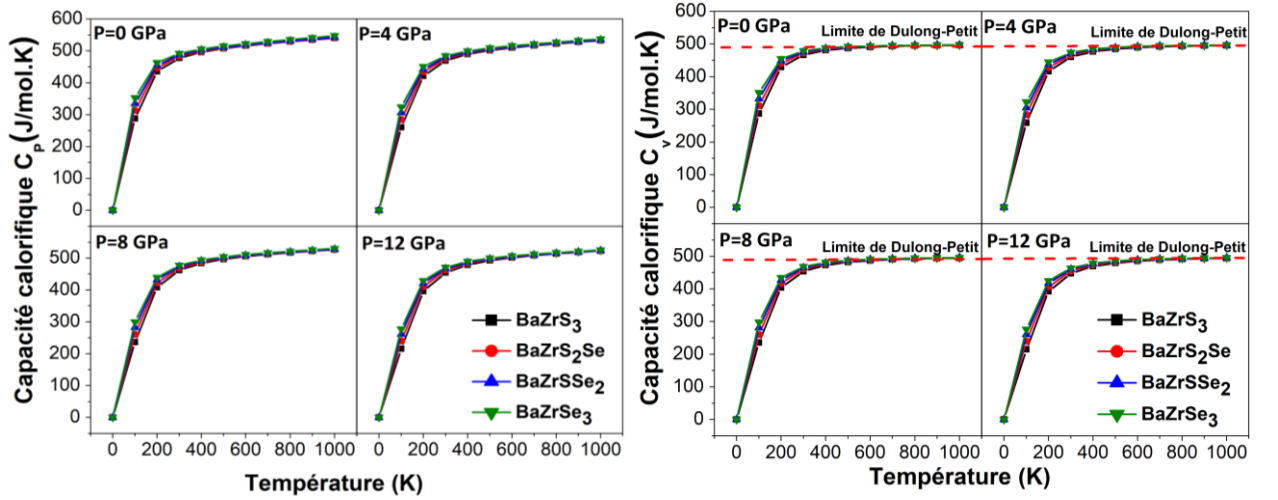


Fig.III.B.13: (a, b) Capacités calorifiques C_v et C_p des composés BaZrS_{3-x}Se_x ($x = 0, 1, 2$ and 3) en fonction de la température, sous différentes pressions.

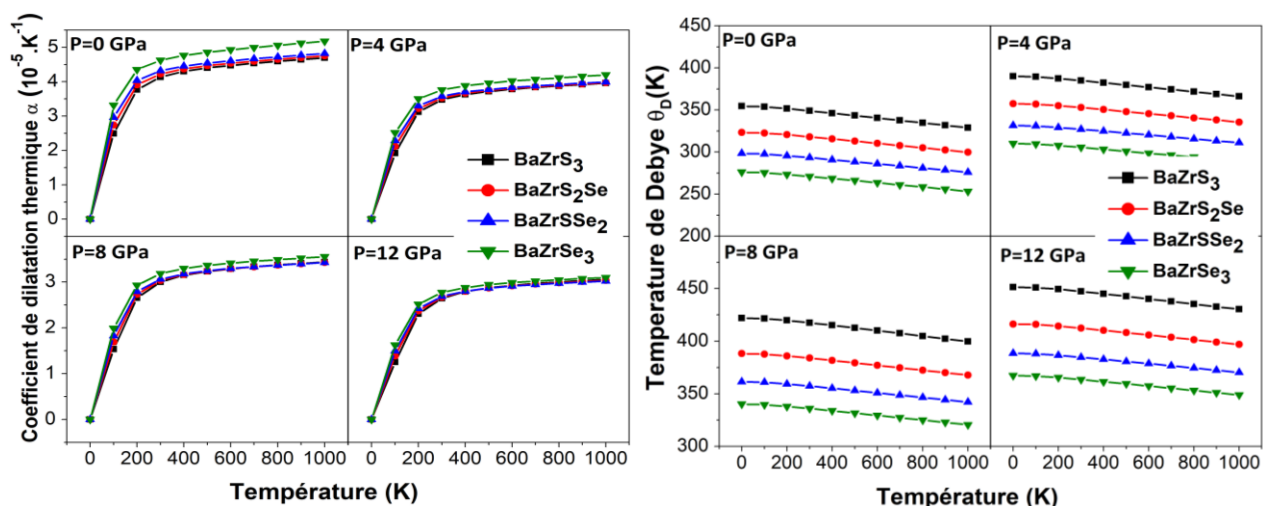


Fig.III.B.14: (a) Coefficient de dilatation thermique α , (b) Température de Debye θ_D des composés BaZrS_{3-x}Se_x ($x = 0, 1, 2$ and 3) en fonction de la température, sous différentes pressions.

III.B.9. Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales, électriques, élastiques, optiques et thermodynamiques des composés pérovskites chalcogénides BaZrS_{3-x}Se_x ($x = 0, 1, 2, 3$) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur des calculs ab initio.

L'optimisation structurale a montré que BaZrSe₃ est le composé le plus stable, suivi par BaZrS₃Se, BaZrSSe₃ et enfin BaZrS₃. Les structures de bandes électroniques et les densités d'états confirment leur caractère semi-conducteur avec des gaps directs.

Comme tous les critères de stabilité mécanique d'un cristal orthorhombique sont remplis, ces pérovskites chalcogénides sont stables mécaniquement. De plus, selon le rapport de Pugh (G/B) et le coefficient de Poisson (ν), ces matériaux sont classés comme ductiles.

Les énergies de gap obtenues se situent dans la région du visible, ce qui suggère que ces composés sont adaptés aux cellules solaires. Les paramètres thermodynamiques confirment également leur stabilité thermique sous différentes pressions et températures.

Par ailleurs, le fort coefficient d'absorption observé dans l'ultraviolet montre leur efficacité pour absorber ce rayonnement. Ils présentent également une forte réflectivité dans le domaine visible jusqu'aux UV. Leur capacité à absorber de manière significative la lumière visible ainsi que le rayonnement UV fait de ces matériaux des candidats très prometteurs pour les applications d'absorption de lumière dans les cellules solaires de nouvelle génération.

Conclusion générale

L'énergie solaire représente l'une des sources d'énergie renouvelables les plus prometteuses pour répondre aux défis énergétiques et environnementaux actuels. Dans ce contexte, l'exploration de nouveaux matériaux semiconducteurs performants et stables constitue un enjeu scientifique majeur. Les pérovskites chalcogénides, grâce à leur stabilité chimique et thermique, à leur abondance et à l'absence de toxicité de leurs éléments constitutifs, suscitent un intérêt croissant en tant que candidats potentiels pour la prochaine génération de dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques.

Cette thèse s'est inscrite dans cette dynamique en s'appuyant sur des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW. L'objectif était d'analyser les propriétés fondamentales de deux séries de matériaux chalcogénides, dans le but d'évaluer leur pertinence pour les applications énergétiques. Le travail a été structuré en deux grandes parties complémentaires.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une série de pérovskites de type ASnS_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$). Cette analyse comparative avait pour but de mettre en évidence l'influence du cation alcalino-terreux sur les caractéristiques physiques du matériau.

Les résultats obtenus montrent que la substitution du cation A modifie sensiblement les paramètres de maille et les propriétés électroniques, en particulier la largeur de la bande interdite. Ces variations se traduisent directement sur la réponse optique des composés, confirmant le rôle déterminant des cations dans la modulation de la bande interdite et des transitions optiques. Cette première partie constitue une étape préliminaire essentielle, permettant d'identifier les tendances générales et de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent le comportement des pérovskites chalcogénides.

Dans la seconde partie, notre attention s'est portée sur un autre système pérovskite d'intérêt, $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$. L'objectif était d'explorer l'effet de la substitution progressive du soufre par le sélénium sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques.

Les résultats de l'optimisation structurale confirment que tous les composés sont stables dans la phase orthorhombique, tout en mettant en évidence une augmentation du

volume cristallin avec la substitution par le sélénium (Se). Sur le plan mécanique, les critères de stabilité élastique sont satisfaits pour l'ensemble des alliages, avec un caractère ductile confirmé par le rapport de Pugh et le coefficient de Poisson. Toutefois, la réduction des modules de Young et de compressibilité avec l'augmentation de Se traduit une flexibilité plus élevée.

L'étude électronique a révélé un comportement semi-conducteur à gap direct pour tous les composés. La largeur de la bande interdite diminue progressivement de BaZrS_3 vers BaZrSe_3 , déplaçant le bord d'absorption de l'ultraviolet vers le visible. Ce résultat est particulièrement prometteur, car il rapproche ces matériaux des conditions idéales pour la conversion photovoltaïque.

Sur le plan optique, les alliages étudiés présentent un fort coefficient d'absorption dans le domaine visible et une réflectivité notable dans la région UV. Ces propriétés, combinées à la stabilité thermique confirmée par les paramètres thermodynamiques, suggèrent que $\text{BaZrS}_{3-x}\text{Se}_x$ constitue une famille de matériaux hautement prometteurs pour des applications dans les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération.

L'ensemble de ce travail a permis de mieux comprendre l'influence des substitutions anioniques dans les pérovskites chalcogénides. La première partie a montré que les cations alcalino-terreux jouent un rôle clé dans la modulation des propriétés électroniques et optiques, tandis que la seconde a mis en évidence l'impact de la substitution $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ sur la stabilité mécanique, la bande interdite et la réponse optique. Ces deux approches complémentaires renforcent l'idée que la conception rationnelle de matériaux à base de pérovskites chalcogénides est possible en combinant substitutions ciblées et simulations *ab initio*.

Les résultats obtenus confirment que ces matériaux peuvent rivaliser avec d'autres familles de semiconducteurs déjà étudiées pour le photovoltaïque, telles que les halogénures de plomb, tout en offrant une meilleure stabilité et une moindre toxicité.

-
- [1] Tian, X., et al. "Perspectives for sustainability analysis of scalable perovskite photovoltaics." *Energy & Environmental Science* 18.1 (2025): 194–213.
- [2] Tayari, F., et al. "Progress and developments in the fabrication and characterization of metal halide perovskites for photovoltaic applications." *Nanomaterials* 15.8 (2025): 613.
- [3] Agarwal, S., et al. "From synthesis to application: a review of BaZrS₃ chalcogenide perovskites." *Royal Society of Chemistry* 17 (2025): 4250–4300.
- [4] Comparotto, C.. "Synthesis of BaZrS₃ perovskite thin films for photovoltaic applications." *Uppsala University* (2025).
- [5] Ye, K., et al. "A processing route to chalcogenide perovskites alloys with tunable band gap via anion exchange." *Advanced Functional Materials* 34 (2024): 1–23.
- [6] Kojima, A., et al. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells." *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009): 6050–6051.
- [7] Cells, I. M., et al. "Best research-cell efficiencies." : 52.
- [8] Bystrický, R., et al. "Thermal stability of chalcogenide perovskites." *Inorganic Chemistry* 63 (2024): 12826–12838.
- [9] Kannan, P. K., et al. "Chalcogenide perovskites – challenges, status, and future prospects." *Semiconductor Science and Technology* 45 (2024): 111801.
- [10] Carr, A., et al. "Origins of chalcogenide perovskite instability." *Journal of Materials Chemistry C* 13 (2025): 19183–19195.
- [11] WebMineral. "Perovskite mineral data." *WebMineral* (2025).
- [12] Akkerman, Q. A.. "What defines a halide perovskite?." *ACS Energy Letters* 5 (2020): 604–610.
- [13] Ramesh, R.. "Multiferroics: progress and prospects in thin films." *Nature Materials* 6 (2007): 21–29.
- [14] Green, M. A., et al. "Solar cell efficiency tables (version 51)." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 26 (2018): 3–12.
- [15] Adjogri, S. J.. "Chalcogenide perovskites and perovskite-based chalcogenide as photoabsorbers: a study of their properties, and potential photovoltaic applications." *Materials* 14 (2021): 7857.
- [16] Goldschmidt, V. M.. "Die Gesetze der Krystallochemie." *Naturwissenschaften* 14 (1926): 477–485.
- [17] Huang, T. J., et al. "(CH₃NH₃)₂PdCl₄: a compound with two-dimensional organic-inorganic layered perovskite structure." *Chemistry – A European Journal* 22 (2016): 2146–2152.
- [18] Li, C., et al. "Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 64 (2008): 702–707.
- [19] Uribe, J. I., et al. "CH₃NH₃CaI₃ perovskite: synthesis, characterization, and first-principles studies." *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016): 16393–16398.
- [20] Kieslich, G., et al. "Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog." *Chemical Science* 5 (2014): 4712–4715.
- [21] Zheng, D., et al. "Models of light absorption enhancement in perovskite solar cells by plasmonic nanoparticles." *Exploration* 4 (2024).

- [22] Sun, Y. Y., et al. "Chalcogenide perovskites for photovoltaics." *Nano Letters* 15 (2015): 581–585.
- [23] Wikipedia. "Perovskite." *Wikipedia, l'encyclopédie libre*.
- [24] Han, Y., et al. "Advances in chalcogenide perovskites: fundamentals and applications." *Applied Physics Reviews* 11 (2024): 021307.
- [25] Kim, D., et al. "Perovskite-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media: a mini review." *Frontiers in Chemistry* 10 (2022): 1–9.
- [26] Jeon, N. J., et al. "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells." *Nature* 517 (2015): 476–480.
- [27] Snaith, H. J.. "Present status and future prospects of perovskite photovoltaics." *Nature Materials* 17 (2018): 372–376.
- [28] Volonakis, G., et al. "Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals." *Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016): 1254–1259.
- [29] Rose, G.. "De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur." *Berlin* (1839).
- [30] Aristidou, N., et al. "The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers." *Angewandte Chemie* 127 (2015): 8326–8330.
- [31] Hahn, H.. "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XI. Versuche zur Darstellung von Thioperowskiten." *Journal of Inorganic and General Chemistry* 288 (1957): 269–278.
- [32] Gross, N., et al. "Stability and band-gap tuning of the chalcogenide perovskite BaZrS₃ in Raman and optical investigations at high pressures." *Physical Review Applied* 8 (2017).
- [33] Lelieveld, R.. "Sulphides with the GdFeO₃ structure." *Acta Crystallographica* 36 (1980): 2223–2226.
- [34] Niu, S., et al. "Bandgap control via structural and chemical tuning of transition metal perovskite chalcogenides." *Advanced Materials* 29.9 (2017).
- [35] Parera, S., et al. "Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic semiconductors." *Nano Energy* 22 (2016): 129–135.
- [36] Shen, L. C., et al. "Synthesis, structure, and electronic and physical properties of the two SrZrS₃ modifications." *Solid State Sciences* 7 (2005): 1049–1054.
- [37] Hanzawa, K., et al. "Material design of green-light-emitting semiconductors: perovskite-type sulfide SrHfS₃." *Journal of the American Chemical Society* 141 (2019): 5343–5349.
- [38] Moh, S., et al. "Chalcogenide perovskites for photovoltaic applications: a review." *Journal of Nanoparticle Research* 24 (2022): 142.
- [39] Yuanping, C., et al. "Carbon kagome lattice and orbital-frustration-induced metal-insulator transition for optoelectronics." *Physical Review Letters* 113 (2014): 085501.
- [40] Adhikari, S.. "Optimizing lead-free chalcogenide perovskites for high-efficiency photovoltaics via alloying strategies." *Physical Review B* 112 (2025): 085206.
- [41] Wei, X., et al. "Ti-alloying of BaZrS₃ chalcogenide perovskite for photovoltaics." *ACS Omega* 5 (2020): 18579–18583.
- [42] Rachid, C., et al. "Investigation of the photovoltaic properties of BaHf_{1-x}Zr_xS₃ (x≤1) chalcogenide perovskites using first principles calculations." *Materials Today Energy* 20 (2021).

- [43] Chami, R., et al. "Sn-alloying of BaZrS₃ chalcogenide perovskite as eco-friendly material for photovoltaics: first principle insight." *Solid State Communications* 369 (2023).
- [44] Dos Santos, R. M., et al. "Theoretical investigation of the role of mixed A⁺ cations in the structure, stability, and electronic properties of perovskite alloys." *ACS Applied Energy Materials* 6 (2023): 5259–5273.
- [45] Basera, P.. "Chalcogenide perovskites (ABS₃; A = Ba, Ca, Sr; B = Hf, Sn): an emerging class of semiconductors for optoelectronics." *Journal of Physical Chemistry Letters* 13.28 (2022): 6439–6446.
- [46] Das, A., et al. "Highly stable BaZrS₃ chalcogenide perovskites for photoelectrochemical water oxidation." *Energy and Fuels* 38 (2024): 22527–22535.
- [47] Meng, W., et al. "Alloying and defect control within chalcogenide perovskites for optimized photovoltaic application." *Chemistry of Materials* 28 (2016): 821–829.
- [48] Zhao, L., et al. "Redox chemistry dominates the degradation and decomposition of metal halide perovskite optoelectronic devices." *ACS Energy Letters* 1 (2016): 595–602.
- [49] Swarnkar, A., et al. "Are chalcogenide perovskites an emerging class of semiconductors for optoelectronic properties and solar cell?." *Chemistry of Materials* 31 (2019): 565–575.
- [50] Huo, Z., et al. "High-throughput screening of chalcogenide single perovskites by first-principles calculations for photovoltaics." *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 (2018): 474003.
- [51] Kuhar, K., et al. "Sulfide perovskites for solar energy conversion applications: computational screening and synthesis of the selected compound LaYS₃." *Energy & Environmental Science* 10 (2017): 2579–2593.
- [52] Zhang, L., et al. "Advances in the application of perovskite materials." *Springer Nature Singapore* 15 (2023).
- [53] Niu, S., et al. "Ideal bandgap in a 2D Ruddlesden-Popper perovskite chalcogenide for single-junction solar cells." *Chemistry of Materials* 30 (2018): 4882–4886.
- [54] National Renewable Energy Laboratory (NREL). "Best research-cell efficiency chart." (2026).
- [55] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. "Fraunhofer ISE develops the world's most efficient solar cell with 47.6 percent efficiency." (2022).
- [56] Becquerel, E.. "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 9 (1839): 561–567.
- [57] Adams, R. E.. "The action of light on selenium." *Proceedings of the Royal Society of London* 25 (1877): 113–117.
- [58] Einstein, A.. "Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light." *American Journal of Physics* 33 (1965): 367–374.
- [59] Chapin, D. M., et al. "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power." *Journal of Applied Physics* 25 (1954): 676–677.
- [60] Reynolds, D. C., et al. "Photovoltaic effect in cadmium sulfide." *Physical Review* 96 (1954): 533–534.
- [61] Roy, J. N.. "III-V compound, concentrator and photoelectrochemical cells." (2018).
- [62] Woodall, J. M.. "High-efficiency Ga_{1-x}Al_xAs-GaAs solar cells." *Applied Physics Letters* 21 (1972): 379–381.
- [63] Carlson, D. E.. "Amorphous silicon solar cell." *Applied Physics Letters* 28 (1976): 671–673.

- [64] Shockley, W.. "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells." *Journal of Applied Physics* 32.3 (1961): 510–519.
- [65] Wang, A.. "24% efficient silicon solar cells." *Applied Physics Letters* 57 (1990): 602–604.
- [66] Tang, C. W.. "Two-layer organic photovoltaic cell." *Applied Physics Letters* 48 (1986): 183–185.
- [67] O'Regan, B.. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films." *Nature* 353 (1991): 737–740.
- [68] Zitouni, H.. "DFT study of structural, optical, electronic and transport properties of perovskites LaGaO₃, SrHfO₃, BaZrS₃ and CsPbX₃." *Université Mohammed 5 de Rabat* (2021).
- [69] Rajkanan, R. S.. "Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations." *Solid State Electronics* 22 (1979): 793–795.
- [70] Hoppe, H.. "Organic solar cells: an overview." *Journal of Materials Research* 19 (2004): 1924–1945.
- [71] Green, M. A.. "Improved value for the silicon free exciton binding energy." *AIP Advances* 3 (2013).
- [72] Servaites, J. D., et al. "Organic solar cells: a new look at traditional models." *Energy & Environmental Science* 4 (2011): 4410–4422.
- [73] Shockley, W.. "The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors." *Bell System Technical Journal* 28 (1949): 435–489.
- [74] Fredrik, A., et al. "Application of the superposition principle to solar-cell analysis." *IEEE Transactions on Electron Devices* 26 (1979): 165–171.
- [75] Kim, H.-S., et al. "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%." *Scientific Reports* 2 (2012): 1–7.
- [76] Lee, M. M., et al. "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites." *Science* 338 (2012): 643–647.
- [77] Tao, L., et al. "Compositional control in 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space for photovoltaics with efficiency over 18%." *Advanced Materials* 31 (2019).
- [78] Jung, H. S.. "Perovskite solar cells: from materials to devices." *Small* 11 (2014): 10–25.
- [79] Zhu, T.. "Hybrid perovskites and interface engineering for the improvement of optoelectronic devices." *Paris* (2020).
- [80] Jena, A. K., et al. "Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects." *Chemical Reviews* 119 (2019): 3036–3103.
- [81] Tan, Z.-K., et al. "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite." *Nature Nanotechnology* 9 (2014): 687–692.
- [82] Chen, J., et al. "Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications." *Journal of Materials Chemistry C* 4 (2016): 11–27.
- [83] Era, M., et al. "Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄." *Applied Physics Letters* 65 (1994): 676–678.
- [84] Mitzi, D. B., et al. "Organic-inorganic electronics." *IBM Journal of Research and Development* 45 (2001): 29–45.

- [85] Kumawat, N. K., et al. "Near infrared to visible electroluminescent diodes based on organometallic halide perovskites: structural and optical investigation." *ACS Photonics* 2 (2015): 349–354.
- [86] Li, G., et al. "Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix." *Nano Letters* 15 (2015): 2640–2644.
- [87] Kim, Y.-H., et al. "Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes." *Advanced Materials* 27 (2015): 1248–1254.
- [88] Gao, J.. "Polymer light-emitting electrochemical cells – recent advances and future trends." *Current Opinion in Electrochemistry* 7 (2018): 87–94.
- [89] Meier, S. B., et al. "Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects." *Materials Today* 17 (2014): 217–223.
- [90] Aygüler, M. F., et al. "Light-emitting electrochemical cells based on hybrid lead halide perovskite nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015): 12047–12054.
- [91] Kondo, T., et al. "Biexciton lasing in the layered perovskite-type material (C₆H₅NH₃)₂PbI₄." *Solid State Communications* 105 (1998): 253–255.
- [92] Zhu, H., et al. "Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors." *Nature Materials* 14 (2015): 636–642.
- [93] Kasap, S. O.. "X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se." *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000): 2853–2865.
- [94] Dou, L., et al. "Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity." *Nature Communications* 5 (2014).
- [95] Yakunin, S., et al. "Detection of X-ray photons by solution-processed organic-inorganic perovskites." *Nature Photonics* 9 (2015): 444–449.
- [96] Wei, H., et al. "Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals." *Nature Photonics* 10 (2016): 333–339.
- [97] Kagan, C. R., et al. "Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors." *Science* 286 (1999): 945–947.
- [98] Chin, X. Y., et al. "Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor." *Nature Communications* 6 (2015): 1–9.
- [99] Gupta, T., et al. "An environmentally stable and lead-free chalcogenide perovskite." *Advanced Functional Materials* 30 (2020).
- [100] Sun, Q., et al. "Searching for stable perovskite solar cell materials using materials genome techniques and high-throughput calculations." *Journal of Materials Chemistry C* 8 (2020): 12012–12035.
- [101] Ju, M.-G., et al. "Perovskite chalcogenides with optimal bandgap and desired optical absorption for photovoltaic devices." *Advanced Energy Materials* 7 (2017).
- [102] Niu, S., et al. "Bandgap control via structural and chemical tuning of transition metal perovskite chalcogenides." *Advanced Materials* 29 (2017).
- [103] Perera, S., et al. "Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic semiconductors." *Nano Energy* 22 (2016): 129–135.
- [104] Ong, M., et al. "BaZrSe₃: ab initio study of anion substitution for bandgap tuning in a chalcogenide material." *Journal of Applied Physics* 125 (2019).

- [105] Hohenberg, P., et al. "Inhomogeneous electron gas." *Physical Review* 136 (1964): B864–B871.
- [106] Kohn, W.. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical Review* 140 (1965): 1133–1138.
- [107] Gey, E.. "Density-functional theory of atoms and molecules." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 191 (1995): 277–278.
- [108] Capelle, K.. "A bird's-eye view of density-functional theory." 36.4 (2006): 1318–1343.
- [109] Kohn, W.. "Nobel lecture: electronic structure of matter – wave functions and density functional." *Reviews of Modern Physics* 71.5 (1999): 1253–1266.
- [110] Ortiz, G.. "Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas." *Physical Review B* 50.3 (1994): 1391–1405.
- [111] Hajlaoui, C.. "Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V." (2014).
- [112] Tran, F.. "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Physical Review Letters* 102.22 (2009): 5–8.
- [113] Becke, A. D.. "A simple effective potential for exchange." *Journal of Chemical Physics* 124.22 (2006).
- [114] Wimmer, E., et al. "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule." *Physical Review B* 24.2 (1981): 864–875.
- [115] Filippi, P. C., et al. "All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors." *Physical Review B* 50.20 (1994): 14947.
- [116] Rohrbach, A., et al. "Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia: influence of strong electronic correlations." *Physical Review B* 70.12 (2004): 1–17.
- [117] Singh, D. J.. "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd." *Physical Review B* 44.14 (1991): 7451–7454.
- [118] Goedecker, S.. "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials." *Physical Review B* 42.14 (1990).
- [119] Blaha, P., et al. "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions." *Physical Review B* 46.3 (1992): 1321–1325.
- [120] Singh, D. J., et al. "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions." *Physical Review B* 46.9 (1992): 5849–5852.
- [121] Schwarz, K.. "Description of an LAPW DF program (WIEN95)." (1996): 139–153.
- [122] Blaha, P., et al. "WIEN2k: an APW+lo program for calculating the properties of solids." *Journal of Chemical Physics* 152 (2020).
- [123] Blaha, P., et al. "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties." *Vienna University of Technology* (2024).
- [124] Basera, P.. "Chalcogenide perovskites (ABS₃; A = Ba, Ca, Sr; B = Hf, Sn): an emerging class of semiconductors for optoelectronics." *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022): 6439–6446.

- [125] Chami, R., et al. "Tin-alloying of BaZrS₃ chalcogenide perovskite as eco-friendly material for photovoltaics: first principle insight." *Solid State Communications* 369 (2023).
- [126] Kuzmany, H.. "The dielectric function." *Solid-State Spectroscopy* (1998): 101–120.
- [127] Li, K., et al. "Tunable luminescence contrast in photochromic ceramics (1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-xNa_{0.5}K_{0.5}NbO₃:0.002Er by an electric field poling." *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.48 (2018): 41525–41534.
- [128] Camargo-Martínez, J. A.. "The band gap problem: the accuracy of the Wien2k code confronted." *Revista Mexicana de Física* 59.5 (2013): 453–459.
- [129] Missoum, K., et al. "Structural, mechanical and thermodynamic stability of the CaIn intermetallic compound for promising hydrogen storage: ab-initio calculations." *Physica Scripta* 98.11 (2023): 115976.
- [130] Pulay, P.. "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules." *Molecular Physics* 17.2 (1969): 197–204.
- [131] Jamal, M., et al. "IRElast package." *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018): 569–579.
- [132] Gonze, X.. "Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order." *Physical Review A* 52.2 (1995): 1086–1095.
- [133] Blanco, M. A., et al. "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model." *Computer Physics Communications* 158.1 (2004): 57–72.
- [134] Togo, A.. "First principles phonon calculations in materials science." *Scripta Materialia* 108 (2015): 1–5.
- [135] Gonze, X.. "Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order." *Physical Review A* 52 (1995): 1086.
- [136] G.F.S.. "The volume changes of five gases under high pressures." *Journal of the Franklin Institute* 197.1 (1924): 98.
- [137] Murnaghan, F. D.. "The compressibility of media under extreme pressures." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30.9 (1944): 244–247.
- [138] Gross, N., et al. "Stability and band-gap tuning of the chalcogenide perovskite BaZrS₃ in Raman and optical investigations at high pressures." *Physical Review Applied* 8.4 (2017).
- [139] Oumertem, M., et al. "Theoretical investigation of the structural, electronic and thermodynamic properties of cubic and orthorhombic XZrS₃ (X = Ba, Sr, Ca) compounds." *Journal of Computational Electronics* 18.2 (2019): 415–427.
- [140] Odeh, Y. M., et al. "Tuning the bandgap of cubic and orthorhombic BaZrS₃ by substituting sulfur with selenium." *AIP Advances* 13.7 (2023).
- [141] Cherif, Y. B., et al. "Modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential investigations of the structural and optoelectronic properties of BaThO₃ in cubic and orthorhombic phase." *Computational Condensed Matter* 18 (2019): e00355.
- [142] Li, J., et al. "Influence of interatomic interactions on the mechanical properties of face-centered cubic multicomponent Co–Ni–Cr–Mo alloys." *Materialia* 12 (2020): 100742.
- [143] Pan, Y.. "The structural, mechanical and thermodynamic properties of the orthorhombic TMAI (TM = Ti, Y, Zr and Hf) aluminides from first-principles calculations." *Vacuum* 181 (2020): 109742.

-
- [144] Mouhat, F.. "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems." *Physical Review B* 90 (2014): 22.
 - [145] Zhang, P., et al. "First-principles prediction of structural, mechanical and thermal properties of perovskite BaZrS₃." *European Physical Journal B* 93.6 (2020).
 - [146] Yildirim, A., et al. "First-principles study of the structural, elastic, electronic, optical, and vibrational properties of intermetallic Pd₂Ga." *Chinese Physics B* 21.3 (2012).
 - [147] Liu, Q. J., et al. "First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of orthorhombic GaPO₄." *Solid State Sciences* 13.5 (2011): 1076–1082.
 - [148] Reuss, A.. "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle." *ZAMM – Journal of Applied Mathematics and Mechanics* 9.1 (1929): 49–58.
 - [149] Hill, R.. "The elastic behaviour of a crystalline aggregate." *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65.5 (1952): 349–354.
 - [150] Chen, K., et al. "The properties of elasticity, thermology, and anisotropy in Pd-based alloys." *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 5.3 (2017): 17–34.
 - [151] Pugh, S. F.. "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." *London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45.367 (1954): 823–843.
 - [152] Mahmud, S., et al. "Prediction of X₂AuYZ₆ (X = Cs, Rb; Z = Cl, Br, I) double halide perovskites for photovoltaic and wasted heat management device applications." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 196 (2025): 112298.
 - [153] Hossain, A., et al. "Theoretical studies on phase stability, electronic, optical, mechanical and thermal properties of chalcopyrite semiconductors HgXN₂ (X = Si, Ge and Sn): a comprehensive DFT analysis." *Materials Science in Semiconductor Processing* 172 (2024): 108092.
 - [154] Mahmud, S., et al. "DFT aided prediction of phase stability, optoelectronic and thermoelectric properties of A₂AuScX₆ (A = Cs, Rb; X = Cl, Br, I) double perovskites for energy harvesting technology." *Vacuum* 221 (2024): 112926.
 - [155] Sadeghi, I., et al. "Expanding the perovskite periodic table to include chalcogenide alloys with tunable band gap spanning 1.5–1.9 eV." *Advanced Functional Materials* 33.41 (2023): 1–7.
 - [156] Zhan, X., et al. "Structures of GMCW37." *Research in Astronomy and Astrophysics* 14.1 (2014): 433–455.
 - [157] Newman, J.. "Wave optics." *Physics of Life Sciences* 3 (2008): 1–20.
 - [158] Liu, X., et al. "A high dielectric constant non-fullerene acceptor for efficient bulk-heterojunction organic solar cells." *Journal of Materials Chemistry A* 6.2 (2018): 395–403.
 - [159] Wang, X.. "Dependence of predicted bulk properties of hexagonal hydroxyapatite on exchange–correlation functional." *Computational Materials Science* 224 (2023): 112153.