

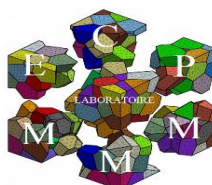
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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



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



THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle en Physique
Spécialité : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présenté par

CHAREF Samir

Etude des Propriétés Optoélectroniques des Matériaux Double Pérovskites à base des Halogènes Pour l'Énergie Photovoltaïque

Soutenue le 30/04/2026 devant le jury composé de :

Pr. ABBASSA Hamza	Président	Univ- <i>Abdelhamid Ibn Badis</i> Mostaganem
Pr. MESKINE Said	Examineur	Univ- <i>Abdelhamid Ibn Badis</i> Mostaganem
Pr. BENNACER Hamza	Examineur	Univ- <i>Mohamed Boudiaf M'sila</i>
DR. ASSALI Abdenacer	Directeur de thèse	UROP- <i>Sétif, CDTA</i>
Pr. BOUKORTT Abdelkader	Co-Directeur de thèse	Univ- <i>Abdelhamid Ibn Badis</i> Mostaganem

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents, pour leur soutien et leurs sacrifices.

À mes frères et à mes sœurs :
Kamel, Nadia, Hayet, Naima et Hakima.

Aux enfants de ma sœur :
Salsabil, Wail, Yasmine et Mohamed.

Samir Charef

« L'imagination est plus importante que le savoir, car le savoir est limité tandis que l'imagination embrasse le monde »

Albert Einstein (1929)

Remerciements

En premier lieu, je remercie Allah de m'avoir donné la force, le courage et la volonté de mener ce travail à son terme.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Dr Assali Abdenacer**, Directeur de recherche, pour avoir accepté d'encadrer ce travail de doctorat, ainsi que pour son soutien précieux, ses conseils avisés et la motivation constante qu'il m'a apportés tout au long de sa réalisation.

Mes sincères remerciements s'adressent également au **Professeur Boukortt Abdelkader**, co-directeur de thèse, pour son accompagnement, son soutien et son aide précieuse dans l'aboutissement de ce travail.

J'adresse mes très sincères remerciements au **Professeur Abbassa Hamza** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse de doctorat.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également au **Professeur Bennacer Hamza**, de l'université de M'sila, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre du jury et d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent au **Professeur Meskine Saïd** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements au **Professeur Yasmine Ciftci** de l'Université Gazi (Turquie) pour son aide précieuse durant le stage effectué au sein de son laboratoire.

Je tiens à adresser une mention spéciale au **Professeur Abdelhakim Latreche**, qui a été la clé de mon entrée dans le parcours doctoral.

Enfin, je remercie chaleureusement tous mes amis ainsi que l'ensemble de celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

Au cours des dernières années, les doubles pérovskites inorganiques sans plomb ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optoélectroniques prometteuses pour des applications photovoltaïques et énergétiques. Dans ce travail, nous avons étudié de nouveaux composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la méthode FP-LAPW, en utilisant les approximations avancées PBEsol et TB-mBJ. Les résultats obtenus mettent en évidence leur stabilité structurale et révèlent que $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ présente un gap indirect (2,0 eV pour $X = \text{Cl}$ et 1,29 eV pour $X = \text{Br}$), tandis que $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ montre un gap direct (1,55 eV pour $X = \text{Cl}$ et 0,92 eV pour $X = \text{Br}$). Les propriétés optiques calculées indiquent une forte absorption dans le domaine ultraviolet et visible, confirmant leur potentiel en tant que couches actives pour les cellules solaires. Par ailleurs, les propriétés de transport électronique, obtenues via le code BoltzTraP, suggèrent un intérêt potentiel pour les applications thermoélectriques. Enfin, l'étude de la double pérovskite $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ sous contraintes mécaniques a montré la possibilité d'ajuster le gap d'énergie, ouvrant la voie à une optimisation de ses performances photovoltaïques. Dans l'ensemble, ces résultats confirment le fort potentiel des doubles pérovskites halogénées étudiées pour le développement de dispositifs photovoltaïques à haut rendement ainsi que de matériaux thermoélectriques écologiques et durables.

Mot-clé :

Doubles pérovskites, $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$, $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Applications photovoltaïques, Stabilité structurale, Propriétés optoélectroniques, Déformation mécanique, Figure de mérite (ZT).

Abstract

In recent years, lead-free inorganic double perovskites have attracted considerable attention due to their promising optoelectronic properties for photovoltaic and energy-related applications. In this study, we investigate novel compounds $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ and $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) using *ab initio* calculations within the FP-LAPW framework, combined with the advanced PBEsol and TB-mBJ approximations. The obtained results confirm their structural stability and reveal that $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ exhibits an indirect band gap (2.0 eV for $\text{X} = \text{Cl}$ and 1.29 eV for $\text{X} = \text{Br}$), whereas $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ presents a direct band gap (1.55 eV for $\text{X} = \text{Cl}$ and 0.92 eV for $\text{X} = \text{Br}$). The calculated optical properties indicate strong absorption across the visible to ultraviolet range, highlighting their potential as active materials in solar cell applications. Furthermore, the electronic transport properties, evaluated using the BoltzTraP code, suggest promising prospects for thermoelectric applications. In addition, the investigation of $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ under mechanical strain demonstrates that its band gap can be effectively tuned, enabling optimization of its photovoltaic performance. Overall, these findings underline the significant potential of the studied halide double perovskites for the development of high-efficiency solar cells and sustainable thermoelectric devices.

Keyword:

Double perovskites, $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$, $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, Density Functional Theory (DFT), Photovoltaics, Structural stability, Optoelectronic properties, Mechanical strain, Figure of merit (ZT).

.

خلال السنوات الأخيرة، حظيت البيروفسكايتات المزدوجة غير العضوية والخالية من الرصاص باهتمام متزايد بفضل خصائصها البصرية والإلكترونية الواعدة لتطبيقات الطاقة الكهروضوئية والطاقات المتجددة. في هذه الدراسة، قمنا بالتحقيق في مركبات جديدة هي $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ و $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) باستخدام حسابات *ab initio* منهجية FP-LAPW مع تطبيق تقريبي PBEsol و $n\text{KTB-mBJ}$ المتقدمين. أظهرت النتائج استقرارها البنيوي، وكشفت أن $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ يتميز بفجوة طاقة غير مباشرة (2.0 eV لكلور و 1.29 eV لبروم)، في حين أن $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ يمتلك فجوة طاقة مباشرة (1.55 eV لكلور و 0.92 eV لبروم). كما بينت الخصائص البصرية المحسوبة قدرة امتصاص قوية من نطاق الضوء المرئي حتى فوق البنفسجي، مما يؤكد قابليتها للاستخدام كطبقات فعالة في الخلايا الشمسية. إضافة إلى ذلك، أوضحت خصائص النقل الإلكتروني، المحسوبة بواسطة كود BoltzTraP، إمكانية استخدامها في التطبيقات الحرارية الكهربائية. كما أن دراسة البيروفسكايت المزدوج $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ تحت تأثير الإجهاد الميكانيكي أظهرت إمكانية ضبط فجوة الطاقة بهدف تحسين الأداء الكهروضوئي. بشكل عام، تؤكد هذه النتائج الإمكانيات الكبيرة للبيروفسكايتات المزدوجة الهالوجينية المدروسة لتطوير خلايا شمسية عالية الكفاءة وأجهزة حرارية كهربائية صديقة للبيئة ومستدامة.

الكلمات المفتاحية:

البيروفسكايتات المزدوجة، $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ، $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ، $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ ، نظرية دالة الكثافة (DFT)، التطبيقات الكهروضوئية، الاستقرار البنيوي، الخصائص الضوئية الإلكترونية، التشوه الميكانيكي، معامل الجودة (ZT).

Table des Matières

Remerciement	i
Résumé.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale	1

CHAPITRE I : État de l'art sur les pérovskites

I.1 Introduction aux matériaux pérovskites.....	5
I.2 Structure cristalline des pérovskites	6
I.2.1 Structure simple.....	7
I.2.2 Structure complexe	7
I.2.3 Structure des pérovskites doubles.....	8
I.3 Stabilité des pérovskites	9
I.3.1 Facteur de tolérance et facteur d'octaèdre	10
I.3.2 Stabilité thermodynamique.....	12
I.3.3 Stabilité mécanique.....	13
I.3.4 Stabilité environnementale	13
I.4 Applications technologiques des pérovskites	14
I.4.1 Cellules photovoltaïques.....	15
I.4.2 Diodes électroluminescentes (LED)	15
I.4.3 Lasers.....	16
I.4.4 Photodétecteurs.....	17
I.4.5 Autres applications	18
I.5 Technologies photovoltaïques (PV)	19
I.5.1 Généralités	19
I.5.2 Évolution des technologies de cellules solaires	20
I.5.2.1 Première génération	21
I.5.2.2 Deuxième génération	22
I.5.2.3 Troisième génération	22

I.5.2.3.1 Cellules solaires organiques (photovoltaïques organiques).....	23
I.5.2.3.2 Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC)	24
I.5.2.3.3 Cellules solaires sensibilisées aux points quantiques	24
I.5.2.3.4 Cellules solaires à base de pérovskites hybrides.....	25
I.6. Principe de fonctionnement des cellules solaires.....	26
I.6.1 Architecture du dispositif photovoltaïque.....	27
I.6.1.1 Couche de transport des trous (HTL)	27
I.6.1.2 Couche de transport d'électrons (ETL)	28
I.6.1.3 Contact avant	28
I.7 Défis majeurs et stratégies d'amélioration des pérovskites	28
I.8 Revue de la littérature	29
I.9 Buts et objectifs	31
I.10 Conclusion.....	31

CHAPITRE II : Méthodologie de calcul : DFT et méthodes FP-LAPW

II.1 Introduction :	32
II.2 Problème électronique	33
II .3 Approximation de Born-Oppenheimer	34
II.4. Principe d'exclusion de Pauli	35
II.5 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	37
II.5.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	37
II.5.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	38
II.6. Formalisme de Kohn Sham	38
II .6.1 Cadre théorique et équations de Kohn-Sham	39
II.6.2 Puissance et applications du formalisme Kohn-Sham.....	39
II .7. Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation	40
II.7.1 Local Densité Approximation (LDA)	40
II.7.1.1 Principe fondamental et formulation mathématique	40
II.7.1.2 Applications, succès et limites	41
II.7.2 Approximation de Generalized Gradient Approximation (GGA)	42
II.7.2.1 Avantages et portée par rapport à la LDA.....	42
II.7.3 Potentiel de Becke-Johnson modifié et amélioration des gaps électroniques.....	43
II.8 Programme de simulation.....	45

II.9 Organigramme fonctionnel du code WIEN2K.....	46
II.9.1 Applications et fonctionnalités avancées.....	48
II.10 Conclusion.....	48

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Partie A : Propriétés optoélectroniques et thermoélectriques des doubles pérovskites Na₂AgAsX₆ et Cs₂TlSbX₆ (X = Cl, Br) : Étude ab initio

III.A.1 Introduction.....	50
III.A.2 Détails des calculs	50
III.A.3. Propriétés structurales et stabilité des composés Na ₂ AgAsX ₆ et Cs ₂ TlSbX ₆	53
III.A.3.1 Optimisation structurale	53
III.A.3.2 Stabilité structurale et mécanique	55
III.A.4 Propriétés électroniques	59
III.A.4.1 Structure de bande.....	59
III.A.4.2 Densité d'états.....	62
III.A.4.3 Densité de charge	64
III.A.5 Propriétés optiques.....	65
III.A.6 Propriétés thermoélectriques.....	71
III.A.7 Conclusion	79

Partie B : Effet des contraintes mécaniques sur la double pérovskite K₂InGaCl₆

III.B.1 Introduction	80
III.B.2 Méthodes	80
III.B.3 Propriétés structurales et stabilité.....	81
III.B.4 Propriétés électroniques.....	85
III.B.4.1 Gap énergétique.....	85
III.B.4.2 Densité d'états	89
III.B.5 Propriétés optiques	90
III.B.6 Conclusion.....	96
Conclusion générale.....	97
Références.....	99

Table des Figures

CHAPITRE I

Figure I.1. (a) Pérovskite de titanate de calcium (CaTiO_3) ; (b) Lev Alexeïevitch Perovski	5
Figure I.2. Structure cubique idéale des pérovskites ABX_3	6
Figure I.3. Structure cristalline du titanate de baryum, BaTiO_3 , dans sa phase pérovskite	7
Figure I.4. Structure cristalline de la pérovskite complexe (BST).	8
Figure I.5. Représentation de la maille cristalline d'une double pérovskite de formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$	9
Figure I.6. Illustration de l'obtention de l'expression du facteur de tolérance dans une pérovskite simple : (a) maille d'une pérovskite simple, (b) centre de la maille cubique, (c) face de la maille cubique	11
Figure I.7. Schéma d'une cellule solaire à base de pérovskite.....	14
Figure I.8. Représentation d'une cellule solaire à base de pérovskite éclairée par la lumière solaire	15
Figure I.9. Diode électroluminescente (LED) à base de pérovskite émettant de la lumière colorée	16
Figure I.10. Illustration d'une émission laser à partir d'un composé pérovskite	17
Figure I.11. Photodétecteurs à base de pérovskite	18
Figure I.12. Schéma récapitulatif des principales applications des matériaux pérovskites	19
Figure I.13. Rendements records des cellules photovoltaïques de recherche pour différentes technologies PV, publiés par NREL	21
Figure I.14. Absorbeur de lumière à base de pérovskite.....	26
Figure I.15. Schéma de principe des configurations des cellules solaires à pérovskite (PSC)	27

CHAPITRE II

Figure II.1. Représentation schématique d'un système constitué de deux noyaux et de deux électrons ..	33
Figure II.2. Comparaison des largeurs de bande interdite E_g obtenues théoriquement et expérimentalement pour un ensemble représentatif de semi-conducteurs et d'isolants, selon différentes approches de modélisation électronique	45
Figure II.3. Organigramme fonctionnel du code WIEN2k.	47

CHAPITRE III

Partie A:

Figure III.A.1. Structure cristalline des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en phase cubique, appartenant au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.	52
Figure III.A.2. Variation de l'énergie totale des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction du volume.	54
Figure III.A.3. Représentation schématique de l'énergie de formation des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	56
Figure III.A.4. Représentation schématique du facteur de tolérance (τ) et du facteur octaédrique des pérovskites doubles $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	57
Figure III.A.5. Structures de bandes des pérovskites halogénées (a) $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, (b) $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, (c) $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et (d) $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, calculées via l'approximation nKTb-mBJ. Le niveau de Fermi est pris comme référence à 0 eV.	60
Figure III.A.6. Conception de cellules solaires LF-PSCs basées sur les absorbeurs de lumière $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$.	62
Figure III.A.7. Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés : (a) $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, (b) $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, (c) $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et (d) $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$.	64
Figure III.A.8. Densité de charge dans le plan (110) : (a) $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, (b) $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, (c) $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et (d) $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$.	65
Figure III.A.9. Spectres des parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), calculés à l'aide de l'approximation nKTb-mBJ.	68
Figure III.A.10. Spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des doubles pérovskites (a) $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et (b) $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	69
Figure III.A.11. Spectres de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	70
Figure III.A.12. Coefficient de réflexion $R(\omega)$ des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	71
Figure III.A.13. Variation du coefficient de Seebeck (S) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.	73
Figure III.A.14. Variation des conductivités électrique (σ/τ) et thermique électronique (κ_e/τ) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.	76
Figure III.A.15. Variation du facteur de puissance thermoélectrique (PF) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.	77
Figure III.A.16. Variation de la figure de mérite thermoélectrique (ZT) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.	78

Partie B:

Figure III.B.1. Structure cristalline optimisée de la double pérovskite halogénée $K_2InGaCl_6$ dans la phase cubique $Fm\bar{3}m$.	81
Figure III.B.2. Variation de l'énergie totale de $K_2InGaCl_6$ en fonction du volume	82
Figure III.B.3. Structures de bandes électroniques de double pérovskite $K_2InGaCl_6$, calculées via nKTBM-BJ sous différentes déformations mécaniques.	86
Figure III.B.4. Évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la déformation mécanique dans la double pérovskite $K_2InGaCl_6$.	87
Figure III.B.5. Schéma de l'architecture d'une cellule solaire à pérovskite (PSCs) à base de $K_2InGaCl_6$ comme couche absorbante de lumière (light absorber).	89
Figure III.B.6. Densités totales et partielles d'états de double pérovskite $K_2InGaCl_6$ en fonction de la déformation mécanique.	90
Figure III.B.7. (a) Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique pour $K_2InGaCl_6$ sous différentes contraintes mécaniques.	93
Figure III.B.8. Constantes optiques de la double pérovskite $K_2InGaCl_6$: (a) $\alpha(\omega)$, (b) $n(\omega)$, (c) $k(\omega)$ et (d) $R(\omega)$ sous différentes contraintes mécaniques.	94

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Évolution de la structure cristalline en fonction de la valeur du facteur de tolérance t .	11
--	----

Chapitre III

PartieA:

Tableau III.A.1. Paramètres structuraux, énergie de formation, facteur de tolérance et facteur octaédrique des pérovskites halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	53
Tableau III.A.2. Calcul des constantes d'élasticité pour les pérovskites halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	58
Tableau III.A.3. Gap énergétique et constants optiques statiques des pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	61

PartieB:

Tableau III.B.1. Paramètres structuraux, énergie de formation, facteur de tolérance et facteur octaédrique de la double pérovskite halogénée $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$.	83
Tableau III.B.2. Calcul des constantes d'élasticité pour les pérovskites halogénées $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$.	84
Tableau III.B.3 Énergie de bande interdite calculée de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ Sous différences contraintes mécaniques.	88
Tableau III.B.3. Valeurs des constantes optiques statiques de la double pérovskite $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ sous différentes contraintes mécaniques.	93



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La science des matériaux constitue un pilier fondamental de la société contemporaine, regroupant un ensemble complexe de substances dont les propriétés intrinsèques influencent de manière profonde et multidimensionnelle notre quotidien. Du matériau brut aux semi-conducteurs hautement élaborés, chaque matériau se distingue par un ensemble unique de caractéristiques qui déterminent son potentiel fonctionnel ainsi que ses applications technologiques. L'exploration systématique et la maîtrise de ces matériaux ont permis des avancées majeures dans divers domaines tels que l'électronique, l'énergie et les technologies de pointe.

L'énergie, en tant que moteur fondamental du développement des sociétés modernes, joue un rôle déterminant dans la croissance économique, le progrès technologique et la durabilité environnementale. Depuis la révolution industrielle, les combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel ont constitué les principales sources d'énergie, favorisant une expansion industrielle sans précédent et structurant durablement les systèmes de production à l'échelle mondiale. Cependant, leur exploitation massive engendre d'importantes problématiques environnementales, notamment les émissions de gaz à effet de serre et la dégradation des écosystèmes à l'échelle mondiale [1]. Face à une demande énergétique mondiale en constante augmentation, la transition vers des sources d'énergie renouvelables, propres et durables s'impose désormais comme une nécessité incontournable. Parmi ces ressources, l'énergie solaire se distingue par son abondance exceptionnelle : la Terre reçoit annuellement entre 15 750 et 49 387 exajoules (EJ) de rayonnement solaire (Programme des Nations Unies pour le développement), soit environ 200 fois les réserves mondiales connues de combustibles fossiles. Toutefois, malgré ce potentiel considérable, son exploitation actuelle demeure limitée et ne représente qu'une faible part, inférieure à 1,7 %, de la consommation énergétique mondiale [2–4].

Les cellules solaires se sont imposées comme une solution efficace pour capter le rayonnement solaire et le convertir en électricité, constituant ainsi une étape essentielle vers l'adoption de sources d'énergie propres et durables. Cette transition répond aux défis environnementaux urgents liés à l'utilisation des combustibles fossiles, et s'inscrit pleinement dans la dynamique mondiale de développement des énergies renouvelables [5–7]. Les cellules solaires jouent un rôle central dans la promotion du développement économique et social à

l'échelle mondiale, exerçant une influence significative sur de nombreux aspects de la vie humaine [8,9]. Actuellement, le silicium domine le secteur de l'énergie solaire. Cependant, cette technologie présente encore plusieurs limitations, notamment des coûts de production élevés, une efficacité relativement limitée ainsi que des procédés de fabrication complexes [7,10]. Une tendance majeure dans le domaine de l'énergie solaire consiste à explorer des matériaux alternatifs présentant une meilleure efficacité énergétique et une rentabilité accrue, dans le but de dépasser les performances des technologies à base de silicium.

Dans ce contexte, les matériaux pérovskites à base de plomb ont émergé comme des candidats photovoltaïques très prometteurs, atteignant des rendements remarquables supérieurs à 18 %, tout en contribuant à la réduction des coûts de fabrication [11–13]. Cependant, la toxicité du plomb suscite d'importantes préoccupations environnementales et sanitaires, ce qui motive le développement de pérovskites sans plomb comme alternative viable et durable. Ces matériaux présentent des propriétés optoélectroniques exceptionnelles [14], notamment un gap d'énergie ajustable, des coefficients d'absorption élevés et une mobilité importante des porteurs de charge [15–17]. La structure cristalline des pérovskites, généralement décrite par la formule ABX_3 , confère une grande diversité fonctionnelle, où A représente un cation organique ou inorganique, B un cation métallique et X un anion de type halogène, oxygène ou hydrogène [18].

La famille des doubles pérovskites inorganiques à base d'halogénures, caractérisée par la formule $A_2BB'X_6$, a considérablement élargi le champ des applications photovoltaïques [19]. Ces matériaux ont démontré des efficacités de conversion énergétique supérieures à 25 % [20,21], attribuées à leurs propriétés remarquables, telles qu'une forte absorption dans les domaines visible et ultraviolet, une mobilité élevée des porteurs de charge ainsi qu'une stabilité structurale améliorée. La substitution hétérovalente, consistant à remplacer deux cations Pb^{2+} par un cation monovalent et un cation trivalent, permet de préserver l'équilibre global des charges tout en modifiant les propriétés électroniques et optiques du matériau. Ce procédé ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour la conception de matériaux photovoltaïques à la fois performants et durables [22,23].

Les composés de pérovskite suscitent un intérêt croissant ces dernières années en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines, notamment la fabrication de diodes électroluminescentes (LED) performantes, de photodétecteurs, de supraconducteurs et de

dispositifs lasers [24–27]. Ces matériaux offrent un potentiel considérable pour des avancées significatives dans la production d'énergie renouvelable et le développement de dispositifs optoélectroniques à haute performance. À cet égard, la compréhension des propriétés fondamentales et du comportement des doubles pérovskites à bande interdite ajustable s'avère cruciale afin d'exploiter pleinement leur potentiel et de favoriser leur intégration dans les applications d'énergie verte.

Récemment, les doubles pérovskites halogénées sont devenues un axe de recherche prioritaire à l'échelle mondiale pour les cellules photovoltaïques, en raison de leurs excellentes propriétés structurales et optoélectroniques. Contrairement aux pérovskites simples, elles intègrent deux cations métalliques distincts selon la formule générale $A_2BB'X_6$, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'ajustement fin des propriétés des matériaux. Cette architecture chimique particulière permet de surmonter certains défis majeurs liés à la stabilité et à la toxicité des pérovskites traditionnelles à base de plomb. En exploitant les effets synergiques de ces deux cations métalliques, les chercheurs visent à optimiser l'efficacité et la stabilité des cellules photovoltaïques, repoussant ainsi les limites des technologies optoélectroniques grâce à une étude approfondie des propriétés physiques des doubles pérovskites sans plomb. À cet égard, Wie et al. [28] ont synthétisé expérimentalement $Cs_2AgSbBr_6$, lequel présente une bande interdite optique indirecte de 1,64 eV. La diffraction des rayons X sur monocristal a révélé une structure cubique appartenant au groupe d'espace Fm-3m. Zhang et al. [29] ont synthétisé un nouveau matériau de double pérovskite sans plomb, Cs_2NaBiI_6 , caractérisé par une bande interdite de 1,66 eV. Ce composé a été utilisé avec succès comme couche absorbante dans la fabrication de cellules solaires. Parallèlement, des investigations théoriques approfondies sur les doubles pérovskites sans plomb, telles que K_2AgBiX_6 ($X = Cl, Br$) [30], ont révélé une stabilité remarquable, une forte absorption lumineuse et des structures de bande adaptées aux exigences photovoltaïques. Nazir et al. [31] ont utilisé le code VASP pour calculer les bandes interdites des doubles pérovskites halogénées Rb_2AgAsX_6 ($X = Cl, Br, I$), obtenant des valeurs de 2,21 eV, 1,50 eV et 0,52 eV respectivement, en mettant l'accent sur leurs applications thermoélectriques. De même, Ali et al. [32] ont étudié les nouvelles doubles pérovskites halogénées K_2AgAsX_6 ($X = Cl, Br$) pour des applications énergétiques. Leurs résultats mettent en évidence des bandes interdites de nature semi-conductrice prometteuses (2,10 eV pour $X = Cl$ et 1,40 eV pour $X = Br$), accompagnées de propriétés optiques remarquables. De plus, Qaid et al. [33] ont étudié deux matériaux, $Rb_2CuSbCl_6$ et Rb_2TiSbI_6 , qui présentent des bandes interdites directes de 1,06 eV

et 1,12 eV, respectivement. Ces études, à la fois expérimentales et théoriques, ont considérablement enrichi la compréhension des propriétés fondamentales ainsi que des applications potentielles de ces matériaux.

Dans ce contexte, cette thèse est consacrée à l'exploration de nouvelles doubles pérovskites stables et sans plomb, en mettant l'accent sur leur potentiel pour des applications photovoltaïques et optoélectroniques à haute performance. Ce travail s'appuie sur une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34] dans le cadre des premiers principes, afin d'analyser les propriétés structurales, électroniques, optiques, de transport et mécaniques des composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{InGaCl}_6$.

Après une introduction générale présentant l'état de l'art des pérovskites et leurs applications, le premier chapitre propose une revue détaillée des matériaux à pérovskites simples et doubles. Il aborde les critères de stabilité, les structures cristallines, les propriétés physiques ainsi que les perspectives d'applications, notamment au-delà du domaine photovoltaïque. Un aperçu des technologies photovoltaïques est également présenté, avec un accent particulier sur les cellules à base de pérovskite, mettant en évidence les défis actuels ainsi que les objectifs de cette étude.

Le deuxième chapitre détaille le cadre théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34], incluant les approximations de l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW [35], ainsi que la description du code WIEN2k [36] utilisé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des doubles pérovskites.

Le troisième chapitre, structuré en deux parties, présente d'abord, dans sa première partie, les résultats relatifs aux propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des doubles pérovskites halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), en mettant l'accent sur leurs applications photovoltaïques potentielles. La seconde partie examine l'impact de la contrainte mécanique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, dans l'objectif d'identifier l'écart de bande optimal pour maximiser l'efficacité, tout en évaluant ses applications dans les dispositifs solaires et optoélectroniques. Enfin, une conclusion générale synthétise les résultats obtenus et propose des perspectives d'extension pour ces recherches.



CHAPITRE I

ÉTAT DE L'ART SUR LES PEROVSKITES

I.1. Introduction aux matériaux pérovskites

L'histoire des pérovskites remonte à la découverte pionnière effectuée par A. B. Kemmerer en 1839, lors d'une expédition géologique dans les montagnes de l'Oural, en Russie, plus précisément à la mine d'Achmatovsk. Ce solide cristallin inorganique, identifié comme le titanate de calcium (CaTiO_3) (Figure I.1), se distingue par sa teinte gris métallique caractéristique ainsi que par sa morphologie cubique bien ordonnée. La même année, le minéralogiste allemand Gustav Rose (1798–1873) entreprit une étude approfondie de cette structure remarquable. En hommage à Lev Alexeïevitch Perovski (1792–1856), éminent minéralogiste russe, Rose donna à cette famille de matériaux le nom de pérovskite [37,38].

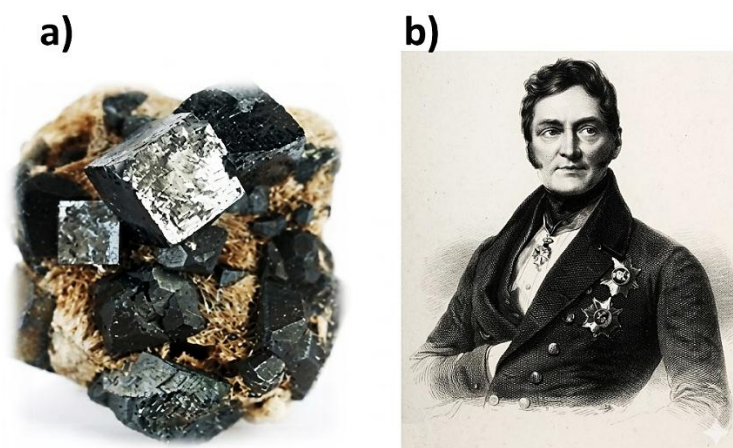


Figure I.1. (a) Pérovskite de titanate de calcium (CaTiO_3) ; (b) Lev Alexeïevitch Perovski.

Depuis cette première identification, les pérovskites ont suscité un intérêt scientifique croissant, devenant un domaine de recherche central en science des matériaux. Leur potentiel révolutionnaire s'est révélé à travers des applications variées et stratégiques, notamment dans les technologies photovoltaïques, l'optoélectronique avancée et la catalyse hétérogène [39].

Au sens large, le terme « pérovskite » désigne un ensemble de composés caractérisés par une structure cristalline spécifique, appelée structure pérovskite, décrite par la formule chimique générale ABX_3 . Cette architecture cristalline repose sur une organisation rigoureuse des trois sites constitutifs : le site « A » est occupé par un cation généralement issu des éléments des blocs s et p du tableau périodique, le site « B » est occupé par un cation métallique provenant des blocs d ou f, tandis que le site « X » correspond à un anion, pouvant être un halogène, un oxygène ou un chalcogénure. Cette configuration confère aux matériaux pérovs-

kites une flexibilité structurale et chimique exceptionnelle, à l'origine de leurs propriétés physiques et fonctionnelles remarquables [40].

I.2. Structure cristalline des pérovskites

La structure cristalline des pérovskites gouverne directement leurs propriétés physiques et chimiques. De formule générale ABX_3 , elles cristallisent généralement dans le groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$ (221), caractérisé par des octaèdres BX_6 interconnectés formant un réseau tridimensionnel hautement ordonné [41]. La cellule unitaire élémentaire contient une unité de formule ABX_3 (Figure I.2). Dans cette configuration, le cation A, généralement de grande taille, occupe les sommets du cube (0, 0, 0), tandis que le cation B est localisé au centre de la maille ($1/2, 1/2, 1/2$). Les anions X se situent aux centres des faces, formant des octaèdres BX_6 entourant le cation B.

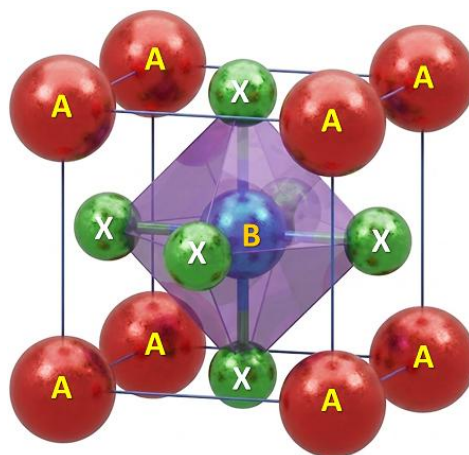


Figure I.2. Structure cubique idéale des pérovskites ABX_3 .

Cette flexibilité structurale confère aux pérovskites la capacité d'adopter diverses phases cristallines, notamment cubique, tétragonale, orthorhombique ou hexagonale. Ces distorsions structurales influencent directement leurs propriétés électroniques, optiques et mécaniques. La maîtrise de ces transitions de phase est donc essentielle pour l'optimisation des performances des pérovskites dans les applications photovoltaïques, électroniques et catalytiques [39].

I.2.1. Structure simple

La pérovskite simple adopte généralement une structure cubique idéale de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n°221). Dans cette configuration, le cation B occupe le centre de la maille et est coordonné à six anions X formant un octaèdre BX_6 , tandis que les cations A se situent aux sommets du cube. Cette organisation cristalline confère aux pérovskites une forte symétrie et une stabilité structurale élevée. Le cation A présente une coordination cuboctaédrique avec douze anions X, configuration jouant un rôle essentiel dans la stabilité structurale ainsi que dans les propriétés diélectriques du matériau [40]. Parmi les composés représentatifs de cette structure, le titanate de strontium, $SrTiO_3$, et le titanate de baryum, $BaTiO_3$, se distinguent par leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables. À titre illustratif, la structure cristalline du $BaTiO_3$ est présentée à la Figure I.3. Ces matériaux illustrent parfaitement comment la géométrie cristalline et la coordination ionique gouvernent les propriétés fonctionnelles, ouvrant la voie à des applications avancées en électronique, capteurs et dispositifs énergétiques.

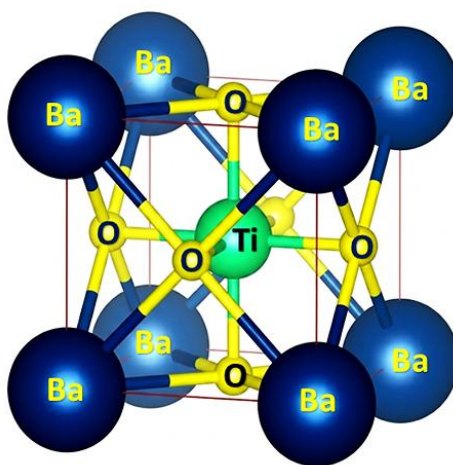


Figure I.3. Structure cristalline du titanate de baryum, $BaTiO_3$, dans sa phase pérovskite [42].

I.2.2. Structure complexe

Les pérovskites complexes présentent des compositions chimiques variables et des structures atomiques plus élaborées que la phase cubique idéale. Elles adoptent souvent des symétries orthorhombiques ou tétragonales, induites par des distorsions structurales liées aux déséquilibres de taille ionique ou de charge entre cations. Ces déformations peuvent stabiliser des états d'oxydation multiples, entraînant des réseaux cristallins non idéaux et une modification notable de la géométrie locale. Les octaèdres anioniques peuvent subir des déformations,

rotations ou torsions, modifiant fortement les interactions électroniques et magnétiques du matériau. Ces distorsions ajustent la bande interdite, la polarisation électrique et les propriétés magnétiques, conférant aux pérovskites complexes une grande diversité fonctionnelle [43,44].

Le titanate de calcium dopé au bismuth, BaSnTiO_3 [45], constitue un exemple représentatif de structure orthorhombique stable à température ambiante (Figure I.4). Cette distorsion est principalement due aux différences de taille ionique entre les cations Ba^{2+} , Sn^{3+} et Ti^{4+} , entraînant une déformation anisotrope du réseau cristallin. Cette configuration contrôle directement les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, illustrant le rôle déterminant des effets structuraux dans l'ingénierie des matériaux fonctionnels.

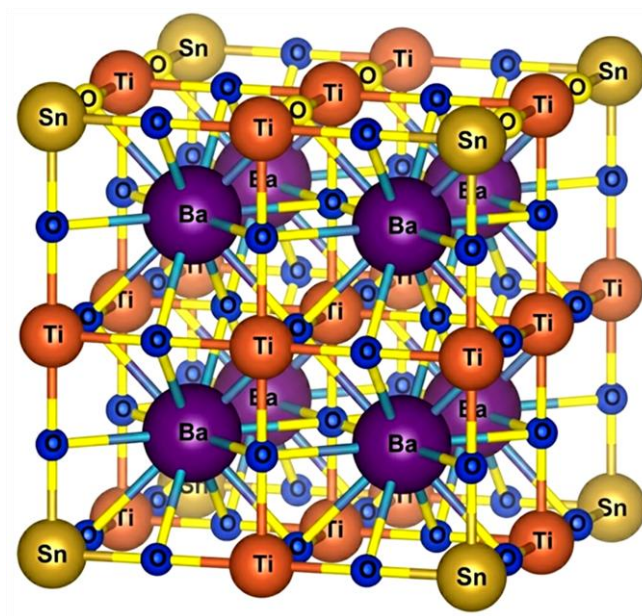


Figure I.4. Structure cristalline de la pérovskite complexe (BST).

I.2.3. Structure des pérovskites doubles

Les pérovskites doubles se distinguent par la présence de deux types de cations occupant les sites A et/ou B, ce qui accroît significativement la complexité structurale par rapport aux pérovskites simples [19]. Cette diversité ionique favorise une grande variété d'arrangements cristallins, ayant un impact direct sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Les cations peuvent s'ordonner selon différentes configurations sur les sites A et B, conduisant à des coordinations variées et à des structures atomiques complexes (cf. Figure I.5). Par exemple, des composés tels que $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ [46] illustrent une structure où les sites cristallins sont occupés de manière ordonnée ou alternée par deux cations distincts, induisant

une hétérogénéité locale. Cette configuration est à l'origine d'une diversité de propriétés et d'une richesse fonctionnelle accrue.

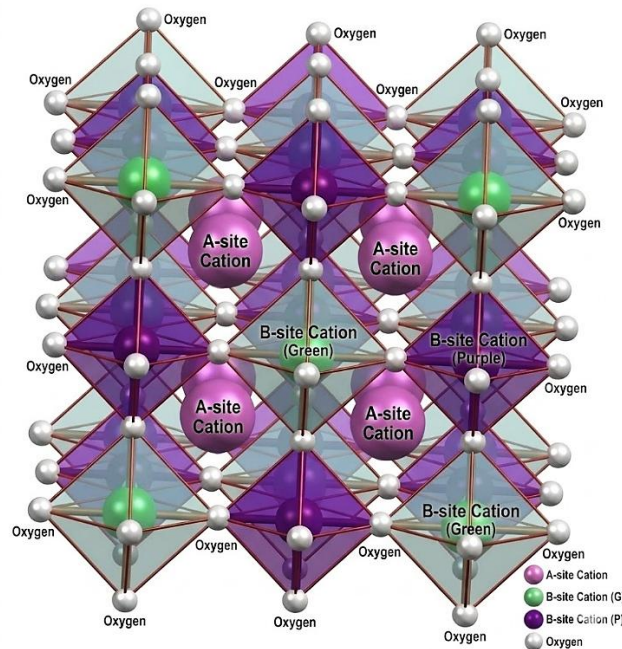


Figure I.5. Représentation de la maille cristalline d'une double pérovskite de formule générale $A_2BB'X_6$.

Cette diversité structurale permet un réglage fin des propriétés physiques, notamment la largeur de bande interdite, la mobilité des porteurs de charge et les réponses optoélectroniques. Elle constitue ainsi un levier majeur pour l'ingénierie de matériaux haute performance, en particulier pour les applications photovoltaïques, électroniques et spintroniques [47].

I.3. Stabilité des pérovskites

Dans une pérovskite double idéale, la sélection appropriée des cations occupant les sites A et B est déterminante pour garantir la stabilité cristalline et la robustesse du matériau. Cette stabilité repose principalement sur des critères géométriques liant les rayons ioniques des cations A et B à celui de l'anion X, lesquels conditionnent l'ajustement structural et la compatibilité du réseau cristallin [48,49].

Les cations A et B, ainsi que l'anion X, jouent un rôle central dans la nature ionique des liaisons chimiques, influençant directement la cohésion du réseau et les interactions interatomiques. Ce caractère ionique conditionne à la fois la stabilité mécanique, via la

résistance aux déformations et aux contraintes, et la stabilité thermodynamique, qui gouverne la viabilité des phases selon les conditions de température et de pression [50]. Ces facteurs structuraux et chimiques combinés exercent une influence majeure sur les propriétés des pérovskites doubles, en modulant leurs comportements électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques. La maîtrise du choix des cations et des paramètres ioniques constitue ainsi un levier essentiel pour la conception rationnelle de matériaux pérovskites à performances optimisées.

I.3.1. Facteur de tolérance et facteur d’octaèdre

Le facteur de tolérance de Goldschmidt est un paramètre empirique essentiel pour l’analyse de la stabilité structurale des pérovskites, y compris des pérovskites doubles halogénées. Il exprime une relation géométrique entre les rayons ioniques du cation A, des cations B et B’, ainsi que de l’anion halogénure X, selon l’expression empirique suivante [51, 52]:

$$T_f = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_X)} \quad (\text{I.1})$$

où r_A , r_B et r_X représentent respectivement les rayons ioniques des sites A, B (ou la moyenne $\langle r_B \rangle$ pour les pérovskites doubles) et de l’anion X. Ces valeurs de rayons ioniques, déterminées de manière empirique, sont issues des tables de Shannon et Prewitt (cf. [Tableau I.1](#)). Le facteur d’octaèdre, quant à lui, permet d’évaluer la stabilité de la coordination octaédrique BX_6 et complète l’analyse géométrique du réseau cristallin.

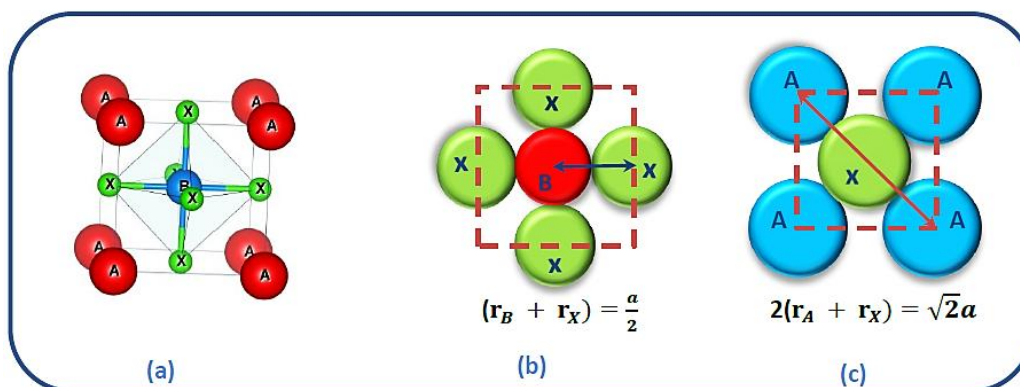


Figure I.6. Illustration de l'obtention de l'expression du facteur de tolérance dans une pérovskite simple : (a) maille d'une pérovskite simple, (b) centre de la maille cubique, (c) face de la maille cubique [53].

Ce facteur de tolérance permet d'évaluer la compatibilité géométrique et chimique des ions dans le réseau cristallin des pérovskites. Pour les pérovskites halogénées, une valeur de t_f proche de 1 traduit un ajustement optimal des rayons ioniques, favorisant la formation d'une structure stable et des propriétés électroniques recherchées. En revanche, $t_f < 1$ est généralement associé à des distorsions structurales, telles que des rotations ou déformations des octaèdres $[BX_6]$, tandis que $t_f > 1$ indique un cation A trop volumineux, perturbant son insertion dans la cage anionique et compromettant la stabilité de la phase pérovskite [54,55]. La stabilité structurale des pérovskites est généralement assurée lorsque le facteur de tolérance vérifie la condition empirique $0,75 < t < 1,06$. Ce critère constitue un outil de référence pour la conception rationnelle et la prédiction de nouveaux composés, en guidant le choix des ions constitutifs afin d'optimiser la stabilité cristalline et les performances fonctionnelles.

Tableau I.1. Évolution de la structure cristalline en fonction de la valeur du facteur de tolérance t .

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			
	Pérovskites			
Ilménite (FeTiO ₃)	$0.75 < t < 0.90$	$0.90 < t < 0.95$	$0.95 < t < 1.06$	$t > 1.06$
	Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Cubique	Hexagonal

Le facteur octaédrique, noté μ , constitue un paramètre fondamental dans l'analyse structurale des pérovskites, déterminant à la fois la stabilité cristalline et les propriétés fonctionnelles des matériaux. Il décrit la compatibilité géométrique entre le cation B et les anions halogénures X, en quantifiant la régularité des octaèdres $[BX_6]$ formés au sein du réseau cristallin pérovskite.

Formellement, le facteur octaédrique est défini comme le rapport des rayons ioniques du cation B et de l'anion X [51,52]:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (I.2)$$

où r_B et r_X représentent respectivement les rayons ioniques du cation B et de l'anion X.

Cette grandeur exprime la compatibilité géométrique nécessaire à la formation d'une cage octaédrique stable autour du cation B. Des données empiriques consolidées indiquent qu'un composé de formule ABX_3 est susceptible d'adopter une structure pérovskite stable lorsque le facteur octaédrique vérifie la condition suivante : $0.415 < \mu < 0.895$ [54,55]. La borne inférieure est généralement considérée autour de 0.41, tandis que la borne supérieure peut légèrement varier selon la nature chimique et le système étudié.

En dehors de cet intervalle, la structure octaédrique tend à se déstabiliser, entraînant des distorsions du réseau cristallin susceptibles d'altérer les propriétés électroniques, optiques et mécaniques du matériau. Ainsi, la maîtrise et l'optimisation du facteur octaédrique constituent des leviers essentiels pour la conception rationnelle des pérovskites, en particulier dans le développement de matériaux à hautes performances pour la photovoltaïque, l'électronique et la catalyse.

I.3.2. Stabilité thermodynamique

La stabilité thermodynamique des pérovskites doubles halogénées constitue un enjeu majeur pour la compréhension et la conception de matériaux fonctionnels avancés. Elle est principalement déterminée par leurs propriétés thermodynamiques intrinsèques, évaluées notamment par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [56]. Des grandeurs fondamentales telles que l'énergie de formation et l'énergie libre de Gibbs à température nulle permettent d'apprécier la résistance des composés à la décomposition en phases plus simples ou en éléments constitutifs. Ces paramètres quantifient la viabilité énergétique des phases pérovskite et fournissent un cadre prédictif robuste pour leur stabilité relative.

Les études récentes montrent que la présence de cations A^+ de grande taille ionique, tels que le césium (Cs^+), associée à de petits anions halogénures, notamment le fluorure (F^-), contribue à renforcer la stabilité thermodynamique [57]. Par ailleurs, la nature ainsi que la combinaison des cations B et B' jouent un rôle déterminant, en modulant la stabilité globale du réseau cristallin et en influençant la topologie énergétique du paysage de stabilité.

I.3.3. Stabilité mécanique

Les propriétés mécaniques constituent un paramètre essentiel pour garantir la stabilité et la durabilité des pérovskites en conditions d'utilisation réelle, où elles sont soumises à diverses contraintes externes. Leur stabilité mécanique est généralement évaluée à partir des constantes élastiques, lesquelles doivent satisfaire des critères de stabilité stricts afin d'assurer la résistance du matériau aux sollicitations mécaniques sans dégradation structurale irréversible.

Pour les cristaux de symétrie cubique, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} doivent satisfaire les critères de stabilité mécanique de Born–Huang [58]:

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0$$

Le respect de ces inégalités garantit la stabilité mécanique du réseau cristallin, assurant sa résistance aux déformations élastiques et limitant l'apparition de phénomènes de rupture ou de plasticité prématurée. L'analyse des constantes élastiques, combinée aux calculs *ab initio*, permet ainsi de prédire avec précision la stabilité mécanique des pérovskites et constitue un outil essentiel pour leur intégration dans des dispositifs soumis à des contraintes mécaniques variables.

I.3.4. Stabilité environnementale

Au-delà des aspects thermodynamiques et mécaniques, la stabilité des pérovskites doubles halogénées est fortement influencée par les conditions environnementales, en particulier l'humidité et l'exposition à la lumière. Ces facteurs externes jouent un rôle déterminant dans la dégradation des performances et la durabilité des matériaux, constituant ainsi un enjeu majeur pour leur intégration dans des dispositifs fonctionnels [59].

Contrairement aux pérovskites au plomb classiques, qui présentent une forte sensibilité à la dégradation sous l'effet combiné de l'humidité et du rayonnement lumineux,

certaines pérovskites doubles halogénées montrent une stabilité accrue. À titre d'exemple, le composé $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ [60] a démontré une excellente résistance à la dégradation, avec une stabilité remarquable en conditions ambiantes sur de longues durées, confirmant ainsi son intérêt pour des applications durables.

Cette robustesse environnementale confère à ces matériaux un avantage compétitif majeur, renforçant leur intérêt pour des applications exigeantes telles que la photovoltaïque, l'optoélectronique et la catalyse, où la stabilité en fonctionnement constitue une condition essentielle.

I.4. Applications technologiques des pérovskites

Les pérovskites doubles halogénées constituent une sous-classe importante des matériaux pérovskites, caractérisée par des structures cristallines distinctes et des propriétés optoélectroniques remarquables. Ces composés ont suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison de leur fort potentiel pour de nombreuses applications technologiques [61,62]. Leur architecture cristalline singulière confère à ces matériaux des propriétés électroniques et optiques optimisées, en faisant des candidats privilégiés pour des dispositifs optoélectroniques avancés. Parmi les applications les plus prometteuses figurent les cellules solaires à haut rendement (Figure I.7), les diodes électroluminescentes (DEL) à émission contrôlée, ainsi que les photodétecteurs rapides et sensibles. L'étude approfondie des pérovskites doubles halogénées ouvre ainsi des perspectives importantes pour le développement de technologies énergétiques et optoélectroniques innovantes, combinant performance, stabilité et durabilité.

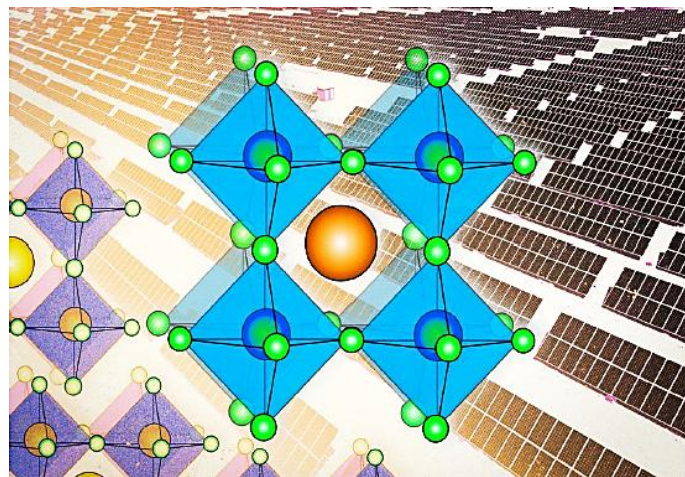


Figure I.7. Schéma d'une cellule solaire à base de pérovskite [63].

I.4.1. Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques à pérovskite représentent aujourd'hui une avancée majeure dans le domaine des énergies renouvelables, grâce à leurs rendements élevés associés à des coûts de production réduits (Figure I.8). La capacité intrinsèque des matériaux pérovskites à ajuster finement leur bande interdite permet une absorption efficace sur l'ensemble du spectre solaire, conduisant à des rendements de conversion supérieurs à 25 % [64,65]. Par ailleurs, les procédés de fabrication en solution, simples et compatibles avec une production à grande échelle, positionnent les cellules solaires à pérovskite comme une alternative compétitive aux technologies photovoltaïques conventionnelles à base de silicium.

Les efforts de recherche actuels portent principalement sur l'amélioration de la stabilité opérationnelle et de la résistance aux conditions environnementales, notamment à travers le développement de compositions innovantes de pérovskites sans plomb. Cette approche vise à répondre aux exigences de durabilité et de sécurité nécessaires à une intégration industrielle à long terme.

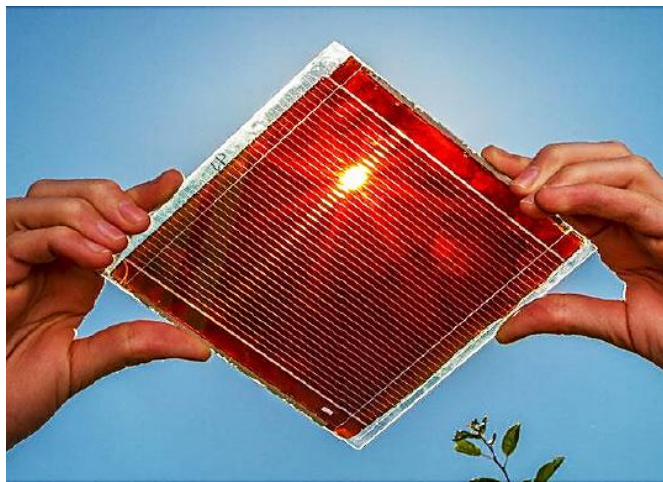


Figure I.8. Représentation d'une cellule solaire à base de pérovskite éclairée par la lumière solaire [66].

I.4.2. Diodes électroluminescentes (LED)

Les matériaux pérovskites suscitent un intérêt croissant dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) (Figure I.9), en raison de leurs propriétés photoluminescentes remarquables favorisant une émission lumineuse à haut rendement. Cette caractéristique est déterminante pour le développement de technologies d'affichage avancées et de solutions

d'éclairage à semi-conducteurs performantes [67,68]. Les LED à base de pérovskite offrent également une grande flexibilité spectrale, permettant une émission sur un large domaine de longueurs d'onde, ce qui se traduit par des affichages aux couleurs vives et saturées adaptés aux exigences des applications modernes en matière de qualité visuelle.

Par ailleurs, la simplicité des procédés de fabrication et le potentiel de production à faible coût confèrent aux LED à base de pérovskite un avantage compétitif notable. Ces matériaux apparaissent ainsi comme des candidats prometteurs pour les solutions d'éclairage de nouvelle génération, combinant efficacité énergétique, performance optique et viabilité économique.



Figure I.9. Diode électroluminescente (LED) à base de pérovskite émettant de la lumière colorée [69].

I.4.3. Lasers

L'intégration des matériaux pérovskites dans la technologie laser connaît un développement important, en raison de leur faible seuil d'amplification optique et de leurs performances optiques élevées. Ces caractéristiques font des lasers à pérovskite des sources prometteuses pour des dispositifs compacts et efficaces. Leur fabrication, basée sur des procédés en solution, permet d'obtenir des dispositifs légers, flexibles et potentiellement peu coûteux, ouvrant ainsi la voie à des applications variées dans des domaines stratégiques tels que les télécommunications, le médical et l'électronique grand public [70,71].

Les recherches actuelles portent principalement sur l'optimisation de la stabilité opérationnelle et de l'efficacité lumineuse des lasers à pérovskite, notamment dans des conditions environnementales variables, afin d'assurer leur fiabilité et leurs performances en conditions réelles d'utilisation.

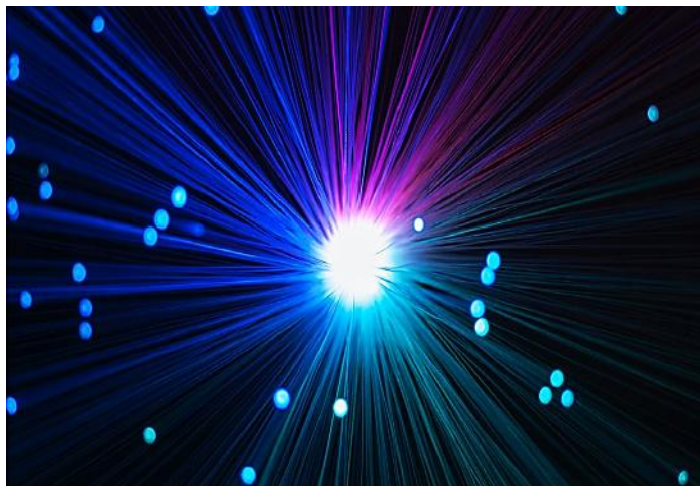


Figure I.10. Illustration d'une émission laser à partir d'un composé pérovskite [71].

I.4.4. Photodétecteurs

Les matériaux pérovskites se distinguent par leurs excellentes propriétés d'absorption photonique et leur efficacité de transport des porteurs de charge, ce qui en fait des candidats de premier plan pour la photodétection. Leur intégration dans des photodétecteurs permet une sensibilité étendue sur un large domaine spectral, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge [72]. Cette large couverture spectrale confère aux dispositifs à base de pérovskites un fort potentiel pour des applications variées, notamment l'imagerie avancée, la surveillance environnementale et les communications optiques à haut débit.

Les axes de recherche actuels portent principalement sur l'amélioration de la stabilité opérationnelle et la réduction du temps de réponse des photodétecteurs à base de pérovskites, deux paramètres essentiels pour garantir leurs performances et leur fiabilité en conditions réelles d'utilisation exigeantes [72].

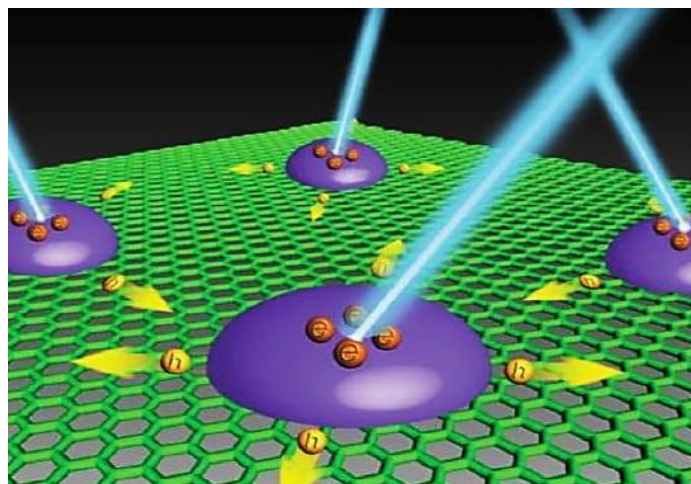


Figure I.11. Photodétecteurs à base de pérovskite [73].

I.4.5. Autres applications

Les matériaux à base de double pérovskites présentent un potentiel remarquable pour les applications optoélectroniques, soutenu par un ensemble croissant de travaux démontrant leur adéquation aux exigences technologiques avancées. Au-delà des dispositifs optoélectroniques conventionnels, ces matériaux apparaissent également comme des candidats prometteurs pour des applications diversifiées, notamment dans le développement de transistors à base de pérovskite [74].

Ces dispositifs exploitent les propriétés intrinsèques des composés pérovskites, telles qu'une conductivité électrique élevée et une stabilité ionique notable, offrant ainsi une grande adaptabilité aux architectures électroniques de nouvelle génération, incluant l'électronique flexible et les circuits à hautes performances.

Par ailleurs, les pérovskites suscitent un intérêt croissant en tant que catalyseurs pour diverses réactions chimiques, ainsi que comme capteurs de gaz à haute sélectivité, capables de détecter précisément une large gamme d'espèces gazeuses. Ces propriétés ouvrent des perspectives importantes dans les domaines de la surveillance environnementale et de la sécurité industrielle.

Cette multifonctionnalité illustre la polyvalence intrinsèque des matériaux pérovskites, les positionnant comme des éléments clés dans le développement des technologies émergentes, incluant l'électronique flexible, les solutions avancées de stockage d'énergie et les dispositifs de détection environnementale sophistiqués [61,75].

Figure I.12 récapitulative des principales applications des pérovskites.

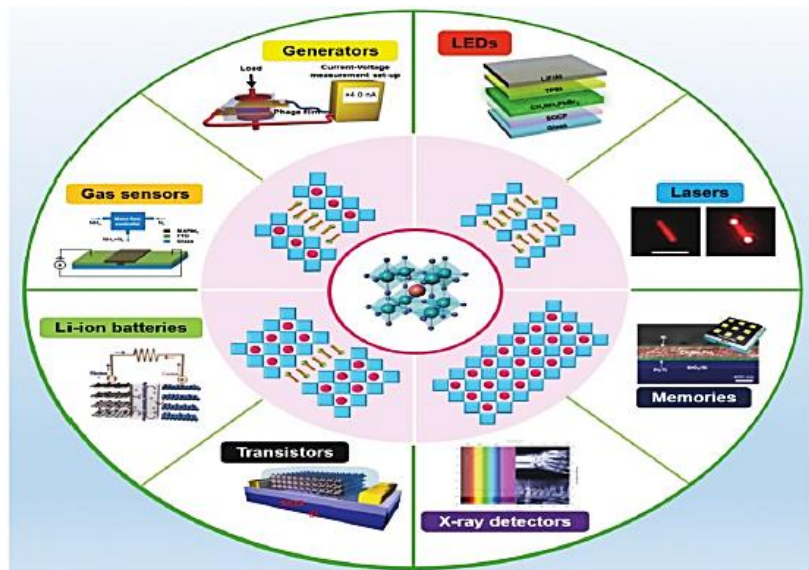


Figure I.12. Schéma récapitulatif des principales applications des matériaux pérovskites [75].

I.5. Technologies photovoltaïques (PV)

I.5.1. Généralités

La demande énergétique mondiale connaît une croissance soutenue, principalement due à l'augmentation rapide de la population mondiale, qui devrait presque doubler d'ici le milieu du XXI^e siècle [76,77]. Cette évolution démographique exerce une pression importante sur les ressources énergétiques, ce qui stimule le développement de sources renouvelables, propres et durables. Parmi les principales alternatives, l'énergie éolienne, hydraulique et surtout solaire apparaissent comme des solutions viables, capables de répondre à la demande croissante tout en réduisant l'impact environnemental lié à l'utilisation des combustibles fossiles [78].

L'énergie solaire se distingue particulièrement par son abondance et son caractère inépuisable à l'échelle humaine, offrant un potentiel considérable pour la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux. Elle joue également un rôle central dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre, contribuant ainsi activement à la lutte contre le changement climatique. Cette double dimension en fait un pilier majeur de la transition vers un système énergétique durable. L'énergie solaire, captée sous forme de rayonnement lumineux, peut être convertie directement en électricité ou en chaleur grâce aux technologies photovoltaïques

(PV), dont l'efficacité ne cesse de progresser. Cette source énergétique, à la fois propre et inépuisable à l'échelle humaine, présente un avantage déterminant dans le contexte de la transition énergétique. Les projections indiquent que la part de l'électricité issue du solaire pourrait passer de moins de 1 % en 2018 à environ 32 % en 2050, soulignant ainsi l'importance d'une transition énergétique accélérée [79].

I.5.2. Évolution des technologies de cellules solaires

Les cellules photovoltaïques (PV), ou cellules solaires, sont des dispositifs semi-conducteurs permettant la conversion directe du rayonnement solaire en énergie électrique. Ce processus repose sur l'interaction entre les photons incidents et le matériau semi-conducteur, entraînant la génération de paires électron-trou.

L'absorption de l'énergie photonique excite les électrons, qui sont ensuite séparés au niveau de la jonction p-n. Cette interface crée un champ électrique interne assurant la dissociation des porteurs de charge : les électrons sont dirigés vers la région de type n, tandis que les trous migrent vers la région de type p. Cette séparation permet la génération d'un courant électrique continu exploitable [80,81].

La technologie de conversion de l'énergie solaire a connu une évolution remarquable depuis ses débuts, marquée par une diversification progressive des approches d'exploitation. Les modules photovoltaïques peuvent être installés sous forme de panneaux sur des toitures résidentielles ou industrielles, ainsi que dans de grandes centrales solaires [80,82], fournissant ainsi une source d'énergie renouvelable destinée à alimenter les habitations et les infrastructures commerciales, comme le montre l'évolution des performances des cellules solaires illustrée à la Figure I.13.

Le concept de conversion directe du rayonnement solaire en électricité remonte à 1839, lorsque le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel découvrit l'effet photovoltaïque [84,80]. Il observa qu'en exposant une solution de chlorure d'argent entre deux électrodes de platine à la lumière, un courant électrique était généré. Cette découverte fondatrice a posé les bases scientifiques de la technologie photovoltaïque moderne.

Au cours du XX^e siècle, des avancées majeures ont été réalisées, avec l'exploration de divers matériaux et architectures, conduisant au développement progressif de plusieurs générations de cellules solaires. Ces évolutions ont permis d'améliorer significativement les

rendements de conversion et d'élargir les domaines d'application des dispositifs photovoltaïques dans le secteur des énergies renouvelables (comme présenté à la Figure I.13).

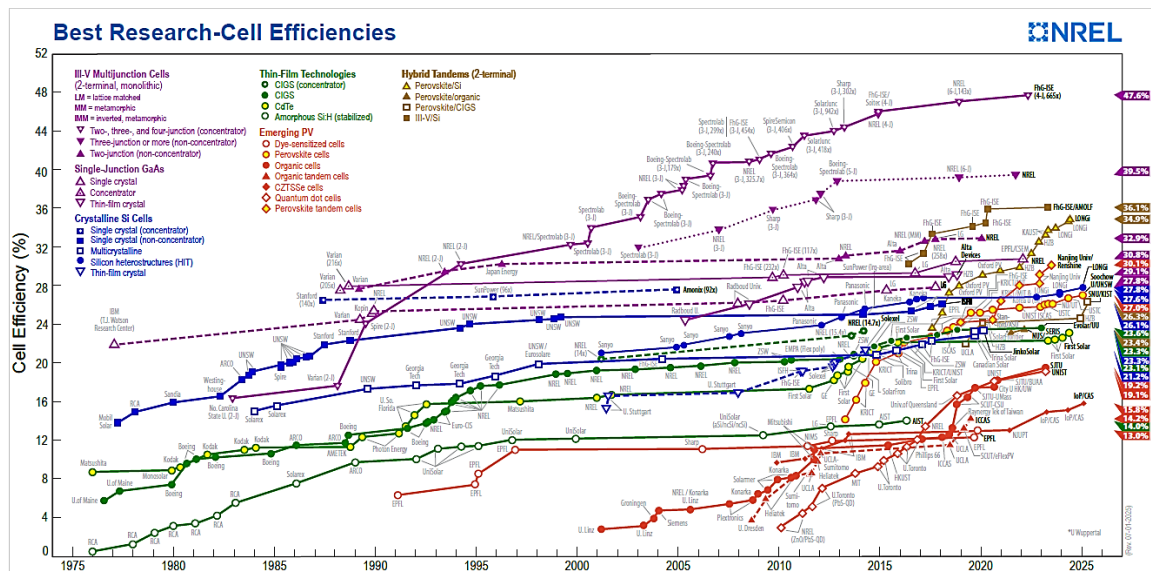


Figure I.13. Rendements records des cellules photovoltaïques de recherche pour différentes technologies PV, publiés par NREL [83].

I.5.2.1. Première génération

Les cellules solaires de première génération reposent principalement sur l'utilisation de wafers de silicium cristallin comme matériau semi-conducteur de référence. Le silicium s'impose aujourd'hui comme la technologie la plus mature et dominante du secteur photovoltaïque, en raison de son rendement de conversion relativement élevé (Power Conversion Efficiency, PCE) et de sa grande stabilité, avec une durée de vie opérationnelle généralement supérieure à 25 ans.

Le développement de cette technologie a véritablement débuté en 1954 [85], avec la mise au point de la première cellule solaire en silicium fonctionnelle aux Bell Laboratories, présentant une efficacité initiale d'environ 6 %. Cette avancée a constitué une étape clé dans l'histoire du photovoltaïque. Depuis, les cellules en silicium ont connu des améliorations significatives, atteignant des rendements commerciaux proches de 20 % en un temps relativement court [86].

Néanmoins, malgré ces progrès significatifs, la structure et les procédés de fabrication des dispositifs actuels présentent encore certaines limitations [87]. La complexité des

processus de production ainsi que les coûts élevés associés freinent leur déploiement à grande échelle. Par ailleurs, bien que les rendements atteints soient élevés, ils restent inférieurs à la limite théorique du matériau, mettant en évidence la nécessité d'innovations continues pour repousser ces contraintes technologiques.

I.5.2.2. Deuxième génération

Les cellules photovoltaïques de deuxième génération reposent sur la technologie des couches minces, développée comme une alternative économique et innovante face à la domination historique du silicium cristallin dans le domaine photovoltaïque [88]. Cette approche utilise des matériaux semi-conducteurs déposés sous forme de couches actives très fines, permettant de s'affranchir des procédés lourds et énergivores associés au raffinage et à la mise en forme du silicium conventionnel.

Outre une réduction significative des coûts de production, cette technologie offre de meilleures propriétés mécaniques, notamment une flexibilité accrue, ouvrant la voie à des applications sur substrats souples et à des dispositifs intégrables dans divers environnements. Les matériaux emblématiques de cette génération incluent le tellure de cadmium (CdTe) [89], le sélénure de cuivre-indium-gallium (CIGS) [90] ainsi que le silicium amorphe (a-Si).

Cependant, malgré ces avantages, les cellules de deuxième génération présentent plusieurs limitations importantes. Certains matériaux utilisés, tels que l'indium et le tellure, sont rares et soumis à des contraintes d'approvisionnement, tandis que le cadmium soulève des préoccupations environnementales et sanitaires en raison de sa toxicité [91]. Par ailleurs, les rendements de conversion énergétique restent généralement modestes, souvent limités à environ 12 % ou moins, ce qui réduit leur compétitivité face aux technologies de première génération.

I.5.2.3. Troisième génération

Les cellules solaires de troisième génération représentent une rupture technologique majeure dans le domaine photovoltaïque, visant à dépasser les limitations d'efficacité et les contraintes économiques des générations précédentes. Cette catégorie regroupe plusieurs technologies émergentes, notamment les cellules solaires organiques, les dispositifs à jonctions multiples (cellules tandem) ainsi que les cellules à base de pérovskites [81,88,92].

Ces approches reposent sur l'utilisation de matériaux innovants et de procédés avancés, permettant d'améliorer la conversion énergétique au-delà des limites conventionnelles tout en réduisant les coûts de fabrication. Elles suscitent un intérêt scientifique et technologique important, mobilisant une communauté de recherche internationale dédiée à l'étude des mécanismes physiques et chimiques associés.

Dans la suite de cette étude, nous analysons les caractéristiques fondamentales, les défis technologiques et les perspectives offertes par les cellules solaires de troisième génération, en mettant particulièrement l'accent sur les matériaux pérovskites, qui constituent le cœur de notre domaine d'expertise.

I.5.2.3.1. Cellules solaires organiques (photovoltaïques organiques)

Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) constituent une avancée importante dans les technologies photovoltaïques, reposant sur des matériaux semi-conducteurs organiques tels que les polymères conjugués ou les petites molécules, capables de convertir la lumière solaire en énergie électrique avec un transport de charge efficace [93,94].

Ces matériaux présentent des propriétés distinctives, notamment une grande flexibilité mécanique, une faible densité et une aptitude au traitement à basse température, ouvrant ainsi la voie à leur intégration dans des dispositifs électroniques portables et flexibles.

Typiquement, une cellule OPV adopte une architecture donneur–accepteur, comme le système P3HT:PCBM, dans lequel l'absorption des photons génère des excitons fortement liés (paires électron-trou). La formation de l'hétérojonction donneur–accepteur est essentielle pour leur dissociation : les électrons migrent vers la phase accepteur, tandis que les trous restent dans la phase donneur, assurant ainsi une séparation efficace des charges.

Malgré des progrès significatifs ayant permis d'atteindre des rendements de conversion d'énergie proches de 17.4 %, plusieurs limitations subsistent. Parmi celles-ci figurent une absorption spectrale limitée, liée à des gaps énergétiques relativement larges (souvent supérieurs à 2 eV) [95], ainsi que des problèmes de stabilité opérationnelle dus à la photo-oxydation et à la dégradation environnementale. Ces facteurs contribuent à une durée de vie fonctionnelle généralement inférieure à celle des cellules solaires en silicium conventionnel [96].

I.5.2.3.2. Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC)

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) constituent une approche innovante de la conversion photovoltaïque, associant un semi-conducteur inorganique, principalement le dioxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde de zinc (ZnO), à un colorant sensibilisateur et un électrolyte, formant une architecture électrochimique spécifique. Cette configuration suscite un intérêt croissant en raison de sa modularité structurale et de ses propriétés fonctionnelles [97,98].

Le fonctionnement des DSSC repose sur quatre étapes essentielles : l'absorption de la lumière par le colorant, l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 , leur transport à travers le réseau semi-conducteur, puis leur collecte à l'électrode. Cette architecture offre une grande flexibilité dans le choix des matériaux et permet une réduction des coûts de fabrication par rapport aux technologies photovoltaïques à base de silicium.

Cependant, une limitation importante réside dans le large gap énergétique des nanoparticules de TiO_2 , estimé à environ 3.2 eV [99], ce qui limite leur absorption principalement à la région ultraviolette du spectre solaire et réduit ainsi l'exploitation directe du rayonnement visible. Néanmoins, l'utilisation de colorants sensibilisateurs permet d'élargir la réponse spectrale des DSSC, améliorant leur capacité de conversion énergétique, y compris sous des conditions d'illumination variée.

I.5.2.3.3. Cellules solaires sensibilisées aux points quantiques

Les cellules solaires sensibilisées aux points quantiques (QDSSC) constituent une technologie photovoltaïque de troisième génération prometteuse, combinant les principes des cellules sensibilisées par colorant (DSSC) avec les propriétés optoélectroniques spécifiques des points quantiques (QDs) [100,101]. Ces dispositifs atteignent des rendements de conversion de puissance pouvant aller jusqu'à 13.4 %, les positionnant comme des alternatives compétitives aux DSSC conventionnelles [102].

Les QDSSC utilisent des points quantiques semi-conducteurs comme matériaux absorbants, en remplacement des colorants organiques employés dans les DSSC. Ces nanostructures, de taille nanométrique, exploitent l'effet de confinement quantique, qui rend leurs propriétés électroniques fortement dépendantes de leurs dimensions. Cette tunabilité du gap énergétique permet d'ajuster finement la bande interdite des points quantiques, optimisant ainsi l'absorption sur un spectre solaire élargi.

Cette flexibilité intrinsèque confère aux QDSSC un avantage significatif en termes de conversion énergétique, en optimisant l'absorption photonique sur une plage spectrale plus large que celle des technologies conventionnelles. Par ailleurs, ces cellules présentent un potentiel de stabilité améliorée et de rendement élevé, renforçant leur position en tant qu'alternative prometteuse dans le paysage photovoltaïque [101].

I.5.2.3.4. Cellules solaires à base de pérovskites hybrides

Les pérovskites hybrides représentent une avancée majeure dans le domaine photovoltaïque, caractérisée par une structure cristalline particulière et des propriétés optoélectroniques remarquables. Ces cellules reposent sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques, tels que l'iodure de plomb méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [103], offrant une forte absorption de la lumière, une bande interdite ajustable ainsi qu'une génération efficace des porteurs de charge [15–17].

La faible énergie de liaison des excitons dans ces pérovskites favorise une dissociation rapide des paires électron-trou générées par l'absorption photonique. Par ailleurs, leur forte mobilité des porteurs de charge et leurs longues longueurs de diffusion permettent une collecte efficace des charges aux électrodes, limitant les recombinaisons non radiatives et améliorant ainsi les performances globales du dispositif.

Les cellules solaires à pérovskites (CSP) ont atteint des rendements de conversion de puissance supérieurs à 25 % [20,21], se positionnant ainsi comme des concurrentes directes des technologies conventionnelles à base de silicium, tout en offrant un potentiel de réduction significative des coûts grâce à des procédés de fabrication simplifiés.

Cependant, des défis majeurs persistent, notamment en ce qui concerne la stabilité à long terme et la durabilité environnementale. En effet, ces matériaux restent sensibles aux variations d'humidité et de température, ce qui limite leur fiabilité et leur viabilité opérationnelle [7,10].

Les travaux de recherche actuels se concentrent sur l'amélioration de la stabilité des pérovskites hybrides ainsi que sur le développement de structures en tandem, capables d'exploiter plus efficacement le spectre solaire et d'accroître les rendements de conversion. Ces approches ouvrent ainsi la voie à une nouvelle génération de dispositifs photovoltaïques à haute performance.

I.6. Principe de fonctionnement des cellules solaires

La conception architecturale des cellules solaires à pérovskite à halogénure de plomb (LF-PSCs) repose sur une structure multicouche optimisée pour maximiser l'absorption de la lumière et l'efficacité du transport des porteurs de charge. Ces dispositifs intègrent plusieurs éléments essentiels, notamment la couche active de pérovskite, la couche de transport des trous (HTL), la couche de transport des électrons (ETL), ainsi que les contacts électriques (Figure I.14).

Le matériau pérovskite, souvent constitué d'halogénures semi-conducteurs tels que $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, forme la couche active centrale des LF-PSCs. Il se distingue par ses propriétés optiques remarquables, notamment une bande interdite ajustable entre 1.55 et 2.3 eV selon la composition halogénée utilisée [105].

Sous irradiation solaire, la pérovskite absorbe efficacement les photons et génère des paires électron-trou (excitons), essentielles au processus de conversion photovoltaïque. La faible énergie de liaison des excitons favorise leur dissociation, ce qui optimise la génération de porteurs de charge libres et améliore ainsi l'efficacité globale du dispositif.

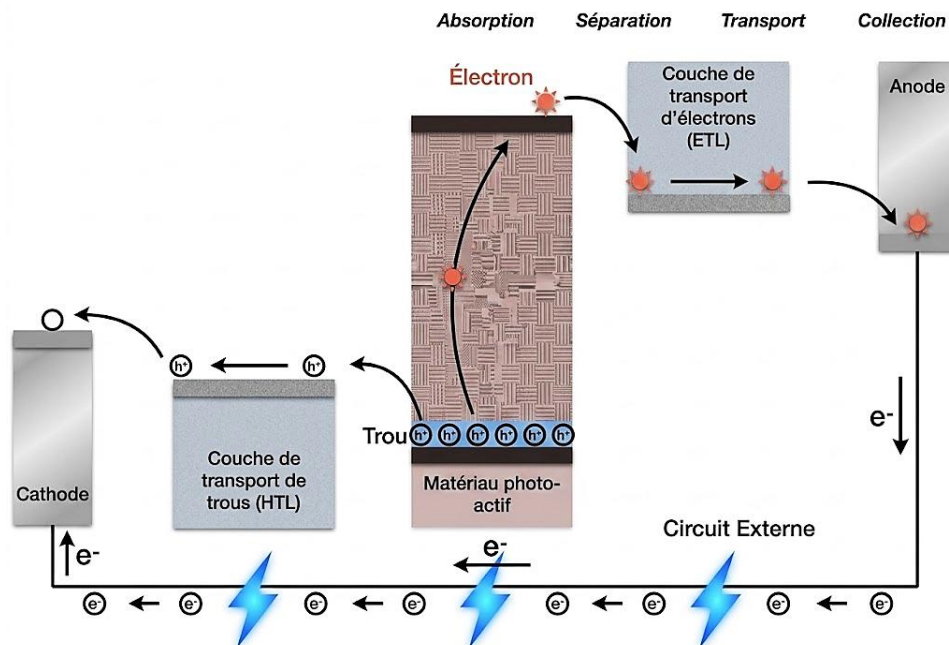


Figure I.14. Absorbeur de lumière à base de pérovskite [104].

I.6.1. Architecture du dispositif photovoltaïque

Deux architectures principales sont utilisées pour concevoir les cellules solaires à pérovskite à halogénure de plomb (LF-PSCs) : la configuration n-i-p et la configuration p-i-n.

Dans l'architecture n-i-p, l'empilement des couches suit l'ordre ETL / pérovskite / HTL, tandis que dans l'architecture p-i-n, l'ordre est inversé : HTL / pérovskite / ETL. Le choix de la configuration influence non seulement l'efficacité photovoltaïque, mais également la stabilité et la durabilité du dispositif (Figure I.14).

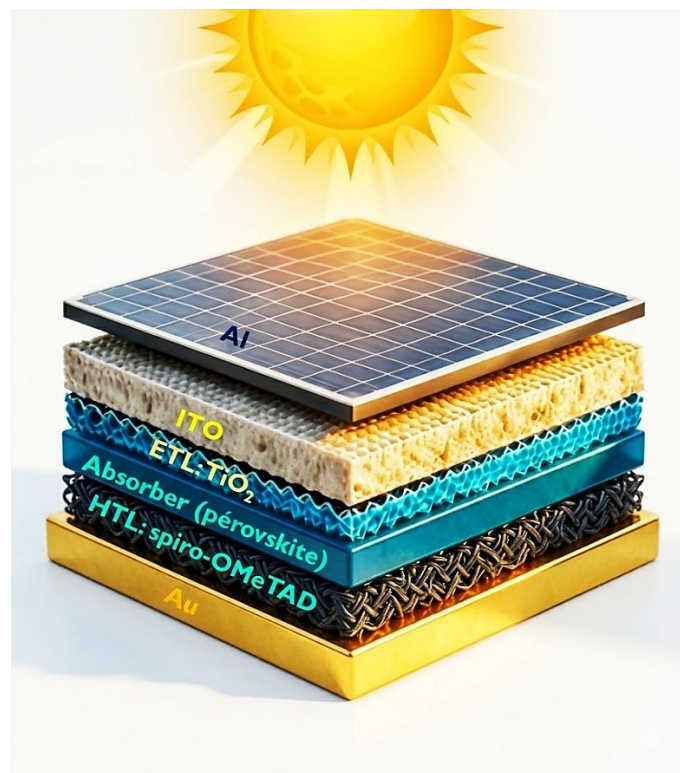


Figure I.15. Schéma de principe des configurations des cellules solaires à pérovskite (PSC).

I.6.1.1. Couche de transport des trous (HTL)

Positionnée au contact de la couche de pérovskite, la HTL (Hole Transport Layer) assure le transport sélectif des trous vers l'anode tout en limitant les processus de recombinaison électronique. Des matériaux organiques tels que le spiro-OMeTAD [106] sont couramment utilisés en raison de leurs bonnes propriétés de transport de charges et de leur compatibilité énergétique avec la pérovskite. Un alignement énergétique précis entre la HTL

et la couche active est essentiel pour optimiser l'extraction des trous et réduire les pertes par recombinaison.

I.6.1.2. Couche de transport d'électrons (ETL)

L'ETL (Electron Transport Layer), située sous la couche de pérovskite, assure le transport sélectif des électrons vers la cathode. Des matériaux tels que le dioxyde de titane (TiO_2) ou les dérivés du fullerène sont largement utilisés en raison de leur bonne mobilité électronique et de leur capacité à bloquer la recombinaison des porteurs de charge opposés. Cette couche joue également un rôle essentiel dans la formation d'un champ électrique interfacial avec la pérovskite, favorisant ainsi la dissociation des excitons en charges libres [107].

I.6.1.3. Contact avant

Le contact frontal est généralement constitué d'un oxyde conducteur transparent (OCT), tel que l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) [108], qui associe transparence optique et conductivité électrique. Cette couche doit permettre à la fois une transmission optimale de la lumière incidente vers la couche active et une collecte efficace des charges photogénérées.

I.7. Défis majeurs et stratégies d'amélioration des pérovskites

La recherche sur les pérovskites halogénées pour le photovoltaïque, malgré des avancées majeures en efficacité, reste limitée par deux défis critiques : la stabilité et la toxicité. Les composés à base de plomb, notamment MAPbI_3 [109], présentent des performances élevées mais une forte instabilité intrinsèque face à l'humidité, aux variations thermiques et à l'irradiation lumineuse, entraînant une dégradation rapide et une durée de vie inférieure aux technologies silicium. Par ailleurs, la présence de plomb soulève des enjeux environnementaux et sanitaires majeurs, rendant indispensable le développement de pérovskites alternatives sans plomb, combinant rendement élevé et stabilité durable.

Les substituts au plomb, en particulier l'étain et le germanium, offrent une alternative prometteuse mais restent limités par leur instabilité en conditions ambiantes, liée principalement à leur forte sensibilité à l'oxydation. Pour contourner ces contraintes, des approches innovantes sont explorées, notamment l'encapsulation au carbone et les stratégies de substitution multi-cationique. L'obtention d'un matériau pérovskite non toxique, alliant

stabilité à long terme et performances photovoltaïques élevées, constitue ainsi un enjeu scientifique et technologique central pour le développement des cellules solaires de nouvelle génération.

Dans ce contexte, les pérovskites inorganiques à double halogénure constituent une alternative prometteuse pour contourner simultanément la toxicité et l'instabilité des pérovskites à base de plomb. Leur structure repose sur une substitution hétérovalente où deux cations Pb^{2+} sont remplacés par un cation monovalent M(I) et un cation trivalent M(III) , conduisant à la formule générale $\text{A}_2\text{M(I)M(III)X}_6$. Cette architecture conserve l'équilibre de charge tout en supprimant le plomb, réduisant ainsi les impacts environnementaux et sanitaires. Elle améliore également la stabilité intrinsèque du matériau, renforçant sa résistance à l'humidité, à la chaleur et à l'irradiation lumineuse. Ces composés ouvrent ainsi la voie à des pérovskites photovoltaïques durables, combinant sécurité et performances élevées [110–112].

I.8. Revue de la littérature

Des études expérimentales et théoriques ont été menées afin d'explorer les propriétés et les applications des doubles pérovskites sans plomb. Ces travaux ont contribué de manière significative à la compréhension de ces matériaux et à l'évaluation de leur potentiel applicatif.

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont mis en évidence le potentiel des doubles pérovskites sans plomb pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques. McClure et al. [113] ont synthétisé $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) par réaction à l'état solide, avec des gaps de 2.7 eV (Cl) et 2.19 eV (Br), suggérant un intérêt pour l'absorption dans le visible. Wei et al. [28] ont rapporté pour $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ un gap indirect de 1.64 eV, compatible avec des applications photovoltaïques, confirmé par la stabilité structurale en phase cubique.

Zhang et al. [29] ont développé $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$, présentant un gap de 1.66 eV et une efficacité démontrée comme couche absorbante stable et reproductible en cellules solaires. Sur le plan théorique, Alotaibi et al. [114] ont obtenu pour $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ des gaps de 2.76 eV (Cl) et 1.9 eV (Br), tandis que Saeed et al. [115] ont identifié $\text{Cs}_2\text{AgCrX}_6$ comme candidat prometteur en optoélectronique.

Maryam et al. [116] ont montré que $\text{Cs}_2\text{AgSbX}_6$ présente des gaps ajustables (2.2 eV à 1.07 eV selon X), favorables aux cellules solaires. Anbarasan et al. [117], via HSE06, ont mis en évidence pour $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$ une réduction du gap et une absorption renforcée dans l'UV-

visible. Enfin, Nazir et al. [118] ont calculé pour $\text{Rb}_2\text{AgAsX}_6$ des gaps décroissants (2.21 eV, 1.50 eV, 0.52 eV de Cl à I), soulignant son potentiel thermoélectrique.

Ali et al. [119] et Zanib et al. [120] ont étudié K_2AgAsX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), mettant en évidence des gaps semi-conducteurs de 2.10 eV (Cl) et 1.4–1.6 eV (Br), favorables aux applications énergétiques. Mustafa et al. [121] ont montré pour $\text{Cs}_2\text{AgAsX}_6$ des énergies de bande comprises entre 1 et 1.9 eV, indiquant une absorption efficace dans le visible et un potentiel pour les cellules solaires.

Par ailleurs, plusieurs études ont exploré des doubles pérovskites sans plomb à base de sodium. Al-Qaisi et al. [122] ont rapporté que $\text{Na}_2\text{CuMCl}_6$ ($M = \text{Bi}, \text{Sb}$) présente un fort potentiel pour des technologies durables. Mustafa et al. [123] ont obtenu pour $\text{Na}_2\text{AgInX}_6$ des gaps de 1.2 à 3.2 eV selon l'halogène, tandis que Kumari et al. [124] ont identifié $\text{Na}_2\text{AgSbX}_6$ comme candidat thermoélectrique prometteur.

Ayyaz et al. [125] ont montré que Na_2CuMX_6 ($M = \text{Sb}, \text{Bi}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) présente un large domaine d'absorption (1.7–3.4 eV), pertinent pour les cellules solaires. Enfin, ul Haq et al. [126] ont démontré que A_2AgAlI_6 ($A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) est un semi-conducteur à gap direct, avec des valeurs de 1.77 eV (Rb), 1.74 eV (K) et 1.64 eV (Na), soulignant son intérêt pour l'optoélectronique.

Ces caractéristiques confirment leur potentiel pour les technologies de conversion photovoltaïque. Les pérovskites à base de thallium ont également suscité un intérêt notable, notamment $\text{Cs}_2\text{TlAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [127] et A_2TlAsX_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [128], en raison de leurs performances prometteuses en optoélectronique. Ces matériaux exploitent les propriétés du thallium, élément du bloc p, capable d'adopter des états d'oxydation +1 et +3, ce qui contribue à la stabilité structurale et aux performances du réseau pérovskite.

Plus récemment, Ayyaz et al. [129] ont étudié $\text{Rb}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), mettant en évidence un gap de 1.75 eV, proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques (~1.5 eV), confirmant ainsi son intérêt pour la conversion d'énergie solaire.

Cette revue met en évidence que les composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ et $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, relevant respectivement des familles 11–15 et 13–15, demeurent encore peu explorés. En revanche, des doubles pérovskites analogues à base de césium et de sodium ont fait l'objet d'études théoriques et expérimentales approfondies, révélant des propriétés particulièrement prometteuses pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques.

I.9. Buts et objectifs

Afin d'atteindre l'objectif global de cette étude, les objectifs spécifiques sont définis comme suit :

1. Prédire la stabilité de la phase cubique des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) à l'aide de relations empiriques.
2. Évaluer la stabilité thermodynamique et mécanique des composés proposés.
3. Étudier, par calculs DFT, les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des structures stables afin d'identifier des candidats inorganiques sans plomb performants pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques.
4. Analyser l'effet des contraintes mécaniques sur les propriétés électroniques et optiques de la double pérovskite $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$.
5. Évaluer le potentiel des matériaux étudiés comme absorbeurs de lumière pour les cellules solaires.

I.10. Conclusion

Ce chapitre décrit l'évolution des matériaux pérovskites depuis la découverte du CaTiO_3 en 1839 jusqu'aux structures doubles inorganiques sans plomb de formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$. Il a présenté les principales architectures cristallines (cubique, tétragonale et orthorhombique), ainsi que les critères fondamentaux de stabilité structurale, notamment le facteur de tolérance de Goldschmidt et le facteur octaédrique, en complément de l'évaluation de la stabilité thermodynamique et mécanique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'étude met en évidence le rôle central des pérovskites dans les applications optoélectroniques, en particulier les cellules solaires, avec des rendements dépassant 25 % pour les dispositifs les plus performants. Cependant, malgré ces avancées, les pérovskites à base de plomb restent limitées par leur toxicité, leur instabilité face à l'humidité et à la chaleur, ainsi que leur durée de vie réduite. Dans ce contexte, les doubles pérovskites inorganiques sans plomb (telles que $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ et $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$) apparaissent comme des alternatives prometteuses, offrant des bandes interdites ajustables dans la gamme 1–3 eV et des propriétés adaptées aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. La littérature, appuyée par des études DFT (Wien2k, VASP), confirme leur potentiel en tant que matériaux durables pour les cellules solaires à pérovskites et les dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération.



CHAPITRE II

METHODOLOGIE DE CALCUL :

DFT ET METHODES FP-LAPW

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme une méthode incontournable pour l'étude des propriétés physico-chimiques et de la structure électronique des systèmes multiélectroniques, qu'il s'agisse d'atomes, de molécules ou de phases condensées. Elle constitue aujourd'hui un outil essentiel pour la conception rationnelle de matériaux innovants, avec des applications majeures en nanotechnologie, catalyse hétérogène et électronique avancée.

Historiquement, les premiers développements de la mécanique quantique visaient à établir une équation fondamentale capable de décrire rigoureusement le comportement dynamique des électrons dans l'espace et le temps. En chimie quantique, cette description repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger [130]:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

où H représente l'hamiltonien du système, ψ la fonction d'onde électronique et E l'énergie associée. Cette équation constitue le fondement de la compréhension microscopique des phénomènes électroniques. Bien que des solutions analytiques exactes existent pour des systèmes simples, tels que l'atome d'hydrogène, la complexité exponentielle des systèmes à plusieurs particules rend leur résolution analytique pratiquement impossible.

Pour surmonter cette difficulté, plusieurs méthodes approximatives et approches numériques ont été développées, parmi lesquelles la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) représente une avancée majeure. Contrairement aux méthodes basées sur la fonction d'onde, dépendant de $3N$ variables spatiales (N étant le nombre d'électrons), la DFT reformule le problème à partir de la densité électronique, une grandeur ne dépendant que de trois variables spatiales, réduisant ainsi considérablement la complexité computationnelle [104].

Cette avancée méthodologique repose sur les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn, selon lesquels l'énergie totale d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique. Ainsi, l'ensemble des propriétés électroniques peut être déterminé à partir de cette densité, sans recours explicite à la fonction d'onde. Cette reformulation a permis de dépasser les limites des approches de Hartree et Hartree–Fock

[131], qui, malgré leur contribution fondamentale à la description des interactions électroniques par des approximations de champ moyen et des déterminants de Slater, demeuraient limitées dans le traitement des effets de corrélation électronique dans les systèmes complexes.

La DFT surmonte ces limitations en reformulant le problème quantique à plusieurs corps en un problème effectif à un corps, résolu à travers les équations de Kohn–Sham [132]. Cette approche permet d’obtenir des résultats d’une grande précision tout en réduisant considérablement le coût computationnel. Grâce à cette efficacité, la DFT a rendu possible l’étude de systèmes de grande taille et de forte complexité, comprenant plusieurs centaines d’atomes, tout en assurant un compromis optimal entre précision et faisabilité numérique.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité s’impose comme un pilier fondamental de la chimie quantique moderne et de la science des matériaux, en fournissant un cadre théorique robuste et un outil numérique essentiel pour l’analyse et la prédiction des propriétés électroniques, structurales et physico-chimiques des systèmes complexes.

II.2. Problème électronique

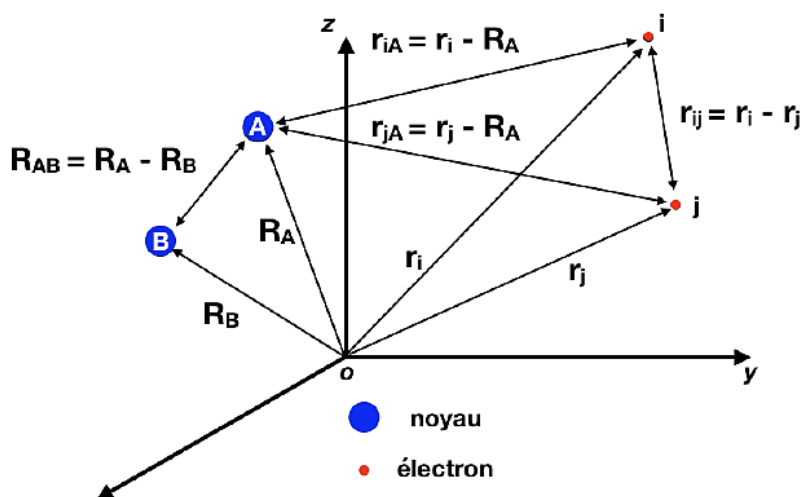


Figure II.1. Représentation schématique d’un système constitué de deux noyaux et de deux électrons [104].

La résolution exacte de l’équation de Schrödinger pour un système moléculaire implique la prise en compte d’un problème quantique à plusieurs corps, caractérisé par l’interaction complexe entre M noyaux, notés $(A, B, \dots, M)$ et N électrons, désignés par $i, j, \dots, N$. L’hamiltonien total $\hat{H}$ de ce système s’écrit de manière explicite comme suit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=0}^N \frac{Z_A}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>0}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes correspondent respectivement aux opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Ici, ∇^2 désigne l'opérateur laplacien, défini comme la somme des dérivées partielles secondes selon les coordonnées cartésiennes :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{II.3})$$

Où M_A représente la masse du noyau A , et les indices i et A parcourent respectivement l'ensemble des électrons et des noyaux.

Les trois termes suivants quantifient les interactions électrostatiques fondamentales du système : la force d'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons, les répulsions électron-électron, ainsi que les répulsions noyaux-noyaux. Les distances r_{ij} et R_{AB} désignent respectivement la distance interélectronique entre les électrons i et j , et la distance internucléaire entre les noyaux A et B .

La fonction d'onde totale du système, notée

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{II.4})$$

représente l'état quantique du système et dépend explicitement des $3N$ coordonnées spatiales des électrons ainsi que des $3M$ coordonnées spatiales des noyaux. Elle constitue l'objet central de la description quantique, encapsulant l'ensemble de l'information physique nécessaire pour décrire les propriétés électroniques et nucléaires du système moléculaire.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born–Oppenheimer, formulée en 1927 par Max Born et J. Robert Oppenheimer [104], constitue un pilier essentiel de la mécanique quantique moléculaire. Elle permet une simplification rigoureuse des systèmes à plusieurs corps en découplant la dynamique électronique de celle des noyaux atomiques. Cette séparation repose sur la forte différence de masse entre électrons et noyaux, conférant à ces derniers un comportement quasi-stationnaire à l'échelle des mouvements électroniques.

Cette hypothèse physique justifie la factorisation de la fonction d'onde moléculaire totale Ψ sous la forme :

$$\Psi_{\text{total}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\text{electronic}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \times \Psi_{\text{nuclear}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.5})$$

où $\mathbf{r}$ désigne les coordonnées électroniques et $\mathbf{R}$ celles des noyaux. Cette factorisation conduit à une séparation de l'hamiltonien total $\hat{H}$ en contributions électroniques et nucléaires. Elle simplifie ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger en la rendant plus accessible et traitable de manière modulaire.

L'hamiltonien électronique $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, dépendant paramétriquement de la configuration nucléaire fixée $\mathbf{R}$, satisfait l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.6})$$

où $E_e(\mathbf{R})$ représente l'énergie électronique adiabatique associée à une configuration nucléaire donnée. Cette décomposition ne constitue pas uniquement une simplification formelle ; elle offre également une compréhension physique approfondie des processus microscopiques gouvernant les systèmes moléculaires, notamment la nature des interactions électroniques responsables de la formation, de la stabilité et de la rupture des liaisons chimiques.

Ainsi, l'approximation de Born–Oppenheimer s'impose comme un cadre théorique fondamental, non seulement pour la modélisation précise des propriétés moléculaires, mais également pour l'interprétation qualitative et quantitative des phénomènes chimiques élémentaires. Elle dépasse le simple statut de simplification technique pour constituer un outil conceptuel majeur, guidant encore aujourd'hui les recherches en chimie quantique et en physique moléculaire avancée.

II.4. Principe d'exclusion de Pauli

Le principe d'exclusion de Pauli, énoncé en 1925 par Wolfgang Pauli, constitue l'un des fondements essentiels de la mécanique quantique moderne, gouvernant le comportement des fermions, en particulier des électrons. Il stipule qu'aucun deux fermions identiques ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Appliqué à la structure atomique, ce principe impose que chaque électron d'un atome soit décrit par un ensemble unique de nombres quantiques, condition indispensable à l'organisation électronique des atomes et, par conséquent, à la diversité chimique et structurale de la matière [104].

La fonction d'onde, $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, bien qu'inobservable directement, contient toute l'information quantique du système. Sa densité de probabilité, $P(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2$, représente la probabilité de localiser les N électrons dans des éléments de volume infinitésimaux de l'espace.

En raison de l'indiscernabilité des électrons, la densité de probabilité doit rester invariante lors de l'échange de deux particules. Cette exigence impose une contrainte fondamentale sur la symétrie de la fonction d'onde, qui doit être antisymétrique pour les fermions, conformément au principe d'exclusion de Pauli.

Les électrons, en tant que fermions de spin semi-entier ($s = 1/2$), obéissent à la statistique de Fermi–Dirac : leur fonction d'onde totale doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux particules :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (\text{II.7})$$

Cette propriété antisymétrique implique que si deux électrons occupaient exactement le même état quantique (mêmes coordonnées spatiales et de spin), la fonction d'onde s'annulerait identiquement :

$$\Psi(\dots, x_i = x_j, \dots) = 0 \quad (\text{II.8})$$

Ce résultat traduit directement le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent partager simultanément un même état quantique au sein d'un système.

L'impact du principe de Pauli dépasse largement la structure atomique : il est à l'origine de la rigidité électronique des solides, de la formation des bandes d'énergie, ainsi que de nombreuses propriétés collectives telles que la conductivité, le magnétisme et la stabilité des matériaux. Dans le cas des pérovskites halogénées étudiées dans cette thèse, la prise en compte rigoureuse de l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique est essentielle pour prédire avec précision leurs propriétés électroniques, optiques et structurales.

Ainsi, le principe d'exclusion de Pauli ne se limite pas à une contrainte formelle, mais constitue un fondement essentiel de la physique des systèmes électroniques. Il gouverne leur comportement de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique et demeure un principe

directeur incontournable dans l'étude théorique et la modélisation computationnelle des matériaux avancés.

II.5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn, énoncés en 1964 par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [132], constituent le fondement théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ont profondément transformé la chimie quantique ainsi que la physique de la matière condensée. Ils permettent de surmonter les limitations liées à la description des systèmes électroniques complexes en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique, de dimension exponentiellement complexe, par la densité électronique, une grandeur scalaire dépendant uniquement de trois variables spatiales.

Cette reformulation a ouvert la voie à une description efficace et rigoureuse des propriétés de l'état fondamental des systèmes à nombreux électrons, rendant possible leur modélisation à grande échelle avec une précision remarquable.

II.5.1. Premier théorème de Hohenberg–Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [133] établit rigoureusement que, pour un système de particules soumis à un potentiel externe donné, la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ détermine de manière univoque ce potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, à une constante additive près. Autrement dit, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique et le potentiel externe, ce qui implique que toutes les propriétés de l'état fondamental — énergie, fonction d'onde et observables — peuvent être exprimées comme des fonctionnelles de la densité électronique.

Formellement, si deux potentiels externes distincts produisaient la même densité électronique d'état fondamental, ils ne pourraient différer que par une constante, ce qui est physiquement exclu dans ce cadre. Ce théorème confère ainsi à la densité électronique le statut de variable fondamentale du problème à plusieurs corps, reléguant la fonction d'onde à un rôle dérivé dans la description des propriétés de l'état fondamental.

II.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [133] introduit un principe variationnel d'une portée fondamentale : parmi toutes les densités électroniques admissibles $\rho(r)$, celle qui minimise la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ correspond à la densité électronique réelle de l'état fondamental $\rho_0(r)$, et l'énergie associée est l'énergie exacte de l'état fondamental.

Ce principe fournit un cadre opérationnel essentiel à la DFT, puisqu'il permet de déterminer l'état fondamental en minimisant la fonctionnelle d'énergie par rapport à des densités d'essai. Toute densité différente de la densité exacte conduit nécessairement à une énergie supérieure ou égale à l'énergie fondamentale, assurant ainsi la cohérence, la robustesse et la systématique de cette approche variationnelle.

Les implications des théorèmes de Hohenberg et Kohn sont considérables. Ils permettent de reformuler le problème quantique à plusieurs corps, généralement intractable par les approches classiques, en un problème effectif centré sur la densité électronique. Ce changement de paradigme a profondément transformé la modélisation des propriétés électroniques des atomes, des molécules et des solides, rendant possible l'étude de systèmes de grande taille et de complexité croissante.

En outre, ces théorèmes constituent le fondement des approximations pratiques de la DFT, notamment l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui permettent de traiter de manière effective et systématique les contributions d'échange et de corrélation.

En définitive, les théorèmes de Hohenberg et Kohn constituent une avancée conceptuelle majeure, ayant permis à la DFT de s'imposer comme un outil de référence pour l'exploration théorique et computationnelle des matériaux avancés, des nanostructures et des systèmes moléculaires complexes. Leur portée dépasse largement le cadre de la chimie quantique, influençant de manière déterminante la physique de la matière condensée, la science des matériaux et l'ingénierie des dispositifs à l'échelle atomique.

II.6. Formalisme de Kohn Sham

Le formalisme de Kohn et Sham, introduit en 1965 par Walter Kohn et Lu Jeu Sham [132], constitue une avancée conceptuelle et méthodologique majeure au sein de la théorie de

la fonctionnelle de la densité (DFT). Il permet de traduire les fondements théoriques établis par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en un cadre computationnel opérationnel, adapté à l'étude de la structure électronique des systèmes à plusieurs corps avec une efficacité et une précision remarquable.

Ce formalisme a ainsi contribué à faire de la DFT un outil central pour la modélisation des propriétés électroniques des molécules, des solides et des matériaux complexes.

II.6.1. Cadre théorique et équations de Kohn-Sham

Au cœur de l'approche de Kohn et Sham réside l'idée de remplacer le système réel d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons non interagissant évoluant dans un potentiel effectif, construit de manière à reproduire exactement la densité électronique de l'état fondamental du système réel.

Ce potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ comprend le potentiel externe dû aux noyaux, le potentiel de Hartree décrivant la répulsion coulombienne classique entre électrons, ainsi que le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$, qui regroupe l'ensemble des effets quantiques d'échange et de corrélation non pris en compte par les autres contributions.

Les équations de Kohn–Sham, résolues de manière auto-cohérente, s'écrivent [132] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V(r) \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.9})$$

où $\psi_i(r)$ désignent les orbitales de Kohn–Sham à particule unique, et la densité électronique totale est reconstruite à partir de : $\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$.

Ce formalisme permet ainsi de réduire le problème quantique à plusieurs corps à un ensemble d'équations de type Schrödinger à un corps effectif, tout en conservant l'essentiel des effets d'interaction électronique via le potentiel effectif.

II.6.2. Puissance et applications du formalisme Kohn-Sham

La puissance du formalisme de Kohn–Sham réside dans sa capacité à rendre accessible, sur le plan numérique, l'étude de systèmes de grande taille et de complexité croissante, tout en conservant une précision élevée pour les propriétés de l'état fondamental. Il constitue le socle des calculs modernes de structure électronique, permettant la prédiction

fiable de l'énergie totale, des densités électroniques, des structures de bandes, ainsi que des propriétés optiques et magnétiques, en plus de l'analyse fine des liaisons chimiques et des mécanismes réactionnels.

Dans le cas des matériaux pérovskites halogénées, ce formalisme s'avère particulièrement indispensable pour comprendre la nature des états électroniques, l'origine des gaps d'énergie, l'effet du couplage spin-orbite, ainsi que la réponse des matériaux à diverses perturbations telles que le dopage, les défauts cristallins ou les effets de surface.

II.7. Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

II.7.1 Local Densité Approximation (LDA)

L'Approximation de la Densité Locale (LDA) [134–136] constitue l'un des fondements historiques et conceptuels de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en fournissant un cadre simple et efficace pour approximer la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . Elle repose sur l'hypothèse que l'énergie d'échange-corrélation en un point de l'espace ne dépend que de la densité électronique locale $\rho(r)$.

Dans cette approche, chaque élément infinitésimal du système est assimilé à un gaz d'électrons homogène, ce qui permet de transformer un problème à forte complexité en une description locale simplifiée, tout en conservant une bonne efficacité pour de nombreux systèmes électroniques.

II.7.1.1. Principe fondamental et formulation mathématique

Le cœur de la LDA repose sur l'hypothèse que, même dans des systèmes réels où la densité électronique varie spatialement, les propriétés locales peuvent être assimilées à celles d'un gaz d'électrons homogène de même densité. Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II.10})$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité locale ρ .

Bien que conceptuellement simple, cette approximation capture efficacement l'essentiel des interactions électroniques dans de nombreux systèmes, en particulier lorsque la densité électronique varie lentement dans l'espace.

Le développement de la LDA a été motivé par la nécessité de disposer d'outils computationnels efficaces pour la prédiction des structures électroniques dans les solides et les molécules. Les premières paramétrisations de ϵ_{xc} se sont appuyées sur des résultats analytiques (Wigner) ainsi que sur des simulations numériques de type Monte Carlo (Ceperley–Alder, Perdew–Wang), permettant d'affiner la description de l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène.

Dans le cas de systèmes présentant des effets magnétiques significatifs, la LDA a été généralisée à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA), dans laquelle les densités de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ sont traitées séparément. Cette extension permet une description plus réaliste des matériaux ferromagnétiques ou des systèmes à spins non appariés.

II.7.1.2. Applications, succès et limites

La LDA s'est imposée comme une méthode de référence pour la modélisation de la structure électronique des solides, des surfaces et des molécules, en raison de sa capacité à fournir des prédictions quantitativement satisfaisantes de l'énergie d'état fondamental, des structures cristallines et des propriétés électroniques, tout en conservant un coût computationnel modéré. Cette efficacité a permis l'étude de systèmes de grande taille ainsi que la compréhension de phénomènes structuraux et électroniques fondamentaux, notamment dans le domaine des pérovskites halogénées.

Cependant, la LDA présente certaines limites intrinsèques : elle tend à sous-estimer les gaps d'énergie électroniques, à surestimer les énergies de cohésion dans les systèmes à liaisons faibles et à décrire de manière insuffisante les effets de corrélation forte ou de localisation électronique. Ces insuffisances ont motivé le développement d'approches plus avancées, telles que l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) et les fonctionnelles hybrides, visant à intégrer des effets non locaux et à améliorer la description des systèmes complexes.

II.7.2. Approximation de Generalized Gradient Approximation (GGA)

L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [135,137] constitue une évolution importante de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en dépassant les limites de l'Approximation de la Densité Locale (LDA) par l'introduction explicite des variations spatiales de la densité électronique. Alors que la LDA repose sur une hypothèse de localité stricte, assimilant chaque point du système à un gaz d'électrons homogène, la GGA améliore la description de l'énergie d'échange-corrélation en prenant en compte non seulement la densité locale $\rho(r)$, mais également son gradient $\nabla\rho(r)$, permettant ainsi de mieux représenter les environnements électroniques réels [130].

La fonctionnelle d'échange-corrélation dans le cadre de la GGA s'exprime généralement sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.11})$$

où f est une fonction dépendant à la fois de la densité électronique locale et de son gradient. Cette formulation permet de mieux décrire les effets de non-uniformité de la densité, essentiels pour l'étude des systèmes moléculaires, des surfaces, des interfaces et des matériaux présentant de fortes variations électroniques.

Plusieurs fonctionnelles GGA ont été développées pour répondre à des besoins spécifiques, parmi lesquelles les célèbres formulations de Becke (B88), Perdew-Wang (PW91) et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), chacune optimisée pour améliorer la précision prédictive dans divers contextes physico-chimiques.

II.7.2.1. Avantages et portée par rapport à la LDA

L'introduction du gradient de densité confère à la GGA une capacité supérieure à reproduire les propriétés électroniques et structurales des systèmes caractérisés par des variations rapides de densité, tels que les complexes moléculaires, les surfaces, les matériaux magnétiques ou encore les défauts cristallins. Elle permet ainsi d'obtenir des énergies de cohésion, des constantes de réseau et des propriétés magnétiques en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que la LDA. Dans le domaine des pérovskites halogénées, la GGA s'est

notamment révélée efficace pour la prédiction des structures électroniques et l'analyse des mécanismes de formation du gap.

Cependant, la GGA présente également des limites. Elle tend, comme la LDA, à sous-estimer les gaps de bande des isolants et des semi-conducteurs, parfois de manière significative. De plus, la description des corrélations électroniques fortes et des interactions de type van der Waals reste insuffisante dans ce cadre. Pour pallier ces insuffisances, des approches plus avancées telles que LDA+U, les fonctionnelles hybrides ou la méthode GW ont été développées afin d'améliorer la description des interactions électroniques au-delà du niveau GGA.

II.7.3. Potentiel de Becke–Johnson modifié et amélioration des gaps électroniques

Le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ) constitue une avancée méthodologique importante dans le cadre des approximations semi-locales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Développée par F. Tran et P. Blaha, cette approche associe un potentiel d'échange de nature atomique à un terme de correction ajusté, permettant d'améliorer significativement la description des propriétés électroniques, en particulier la structure des bandes d'énergie, par rapport aux fonctionnelles classiques.

Le potentiel mBJ repose sur une approximation semi-locale intégrant un potentiel d'échange de nature atomique, combiné à un terme de screening visant à corriger les effets non locaux et à améliorer la description des interactions électroniques. Cette approche est reconnue comme l'une des premières méthodes capables de réduire significativement l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales des gaps de bande, comme illustré dans la [Figure II.2](#).

D'après les travaux de F. Tran et al. [\[138,139\]](#), l'approche mBJ-LDA peut être interprétée comme une version paramétrée du potentiel optimisé de Becke et Johnson (BJ) [\[140\]](#), visant à reproduire fidèlement la configuration d'échange atomique tout en intégrant l'énergie de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). La fonctionnelle d'échange-corrélation mBJ s'exprime formellement par l'équation suivante [\[141\]](#) :

$$E_{xc}^{mBJ}(\rho) = c E_x^{BR}(\rho) + \left(3 - \frac{2}{c}\right) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(\rho)}{\rho_\sigma(\rho)}} + E_{cor}^{LDA}(\rho) \quad (\text{II.12})$$

où :

- c est un paramètre réel fractionnaire déterminé de manière auto-cohérente,
- $E_x^{BR}(r)$ désigne le potentiel d'échange de Becke et Roussel (BR),
- $\tau_\sigma(r)$ représente la densité d'énergie cinétique locale,
- $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique locale.

Le paramètre c est évalué à partir d'une intégrale pondérée de la densité électronique et de son gradient, donnée par :

$$c = \gamma + \beta \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

avec :

- $\alpha = -0.012$ (constante empirique),
- $\beta = 1.023 \sqrt{a_0}$, où $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}$ m est le rayon de Bohr,
- Ω le volume de la maille élémentaire.

Le potentiel mBJ-LDA repose ainsi sur une approximation locale de type Hartree–Fock (potentiel de Slater), enrichie par un terme de filtrage dépendant de la densité, intégrant le gradient de la densité, le Laplacien ainsi que la densité d'énergie cinétique comme variables d'entrée. Cette construction permet une évaluation plus précise des interactions électroniques sans recours à des paramètres empiriques ajustés, les contributions étant déterminées à partir de moyennes locales de $\nabla \rho / \rho$.

En synthèse, le potentiel modifié de Becke–Johnson constitue une avancée conceptuelle et pratique majeure, améliorant significativement la précision des structures de bandes électroniques, en particulier pour les semi-conducteurs et les isolants, où les méthodes standard montrent des limitations notables. Il s'impose aujourd'hui comme un outil *ab initio* performant pour la modélisation des matériaux, conciliant rigueur théorique et efficacité numérique.

Cette Figure II.2 illustre de manière synthétique les performances comparées des différentes approches théoriques dans la prédiction des gaps électroniques, en mettant en évidence les écarts et les concordances avec les données expérimentales. Elle souligne l'importance déterminante du choix des fonctionnelles d'échange-corrélation et des approximations utilisées, ainsi que l'apport des développements récents, notamment le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ), qui contribue à réduire les divergences historiquement observées entre les résultats théoriques et expérimentaux.

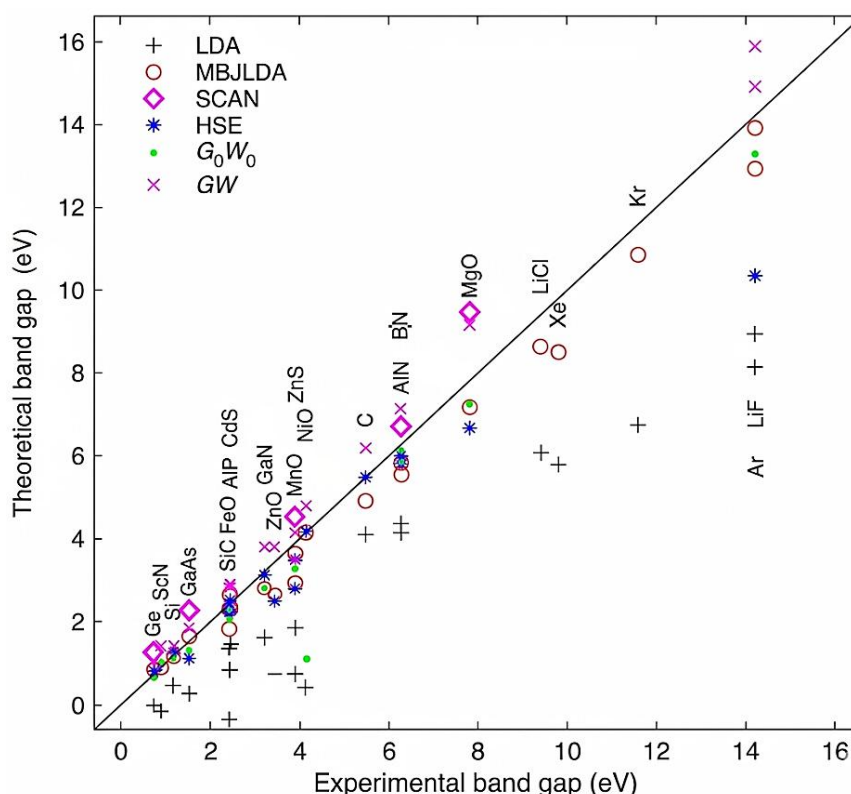


Figure II.2. Comparaison des largeurs de bande interdite E_g obtenues théoriquement et expérimentalement pour un ensemble représentatif de semi-conducteurs et d'isolants, selon différentes approches de modélisation électronique [141].

II.8. Programme de simulation

Le code WIEN2k [36] s'impose comme un outil de référence en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34], spécialement conçu pour l'étude de la structure électronique des solides périodiques. Développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz à l'Institut de chimie des matériaux de l'Université de technologie de Vienne, WIEN2k repose sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [35],

reconnue pour sa grande précision dans la description des propriétés électroniques à travers l'ensemble du tableau périodique.

Au cœur de ce formalisme, WIEN2k résout de manière rigoureuse les équations de Kohn–Sham issues de la DFT, permettant de déterminer avec une grande précision la densité électronique ainsi que l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés. La méthode FP-LAPW combine efficacement la description par ondes planes dans les régions interstitielles et des fonctions atomiques localisées à l'intérieur des sphères muffin-tin, assurant ainsi un traitement précis et cohérent des électrons de valence et de cœur. Cette approche garantit la prise en compte du potentiel total sans approximation shape-imposed, condition essentielle pour décrire fidèlement les interactions électroniques complexes ainsi que les anisotropies caractéristiques des matériaux cristallins.

La robustesse et la polyvalence du code WIEN2k lui permettent de modéliser une large gamme de matériaux, incluant les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Il prend en charge un ensemble étendu de fonctionnelles d'échange-corrélation, notamment l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que des fonctionnelles hybrides plus avancées. Par ailleurs, WIEN2k permet l'inclusion d'effets physiques essentiels tels que le couplage spin-orbite et les interactions de van der Waals, élargissant ainsi son champ d'application à des phénomènes complexes et à des systèmes présentant une forte anisotropie électronique.

II.9. Organigramme fonctionnel du code WIEN2K

Cette [Figure II.3](#) présente une représentation schématique détaillée de l'architecture logicielle du code WIEN2k, mettant en évidence l'enchaînement et l'interdépendance des différents modules constitutifs de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Cet organigramme illustre clairement le flux de calcul, depuis la génération des bases d'ondes jusqu'à la résolution auto-cohérente des équations de Kohn–Sham, en passant par les étapes de construction du potentiel effectif, le calcul de la densité électronique et l'évaluation des propriétés physiques du système.

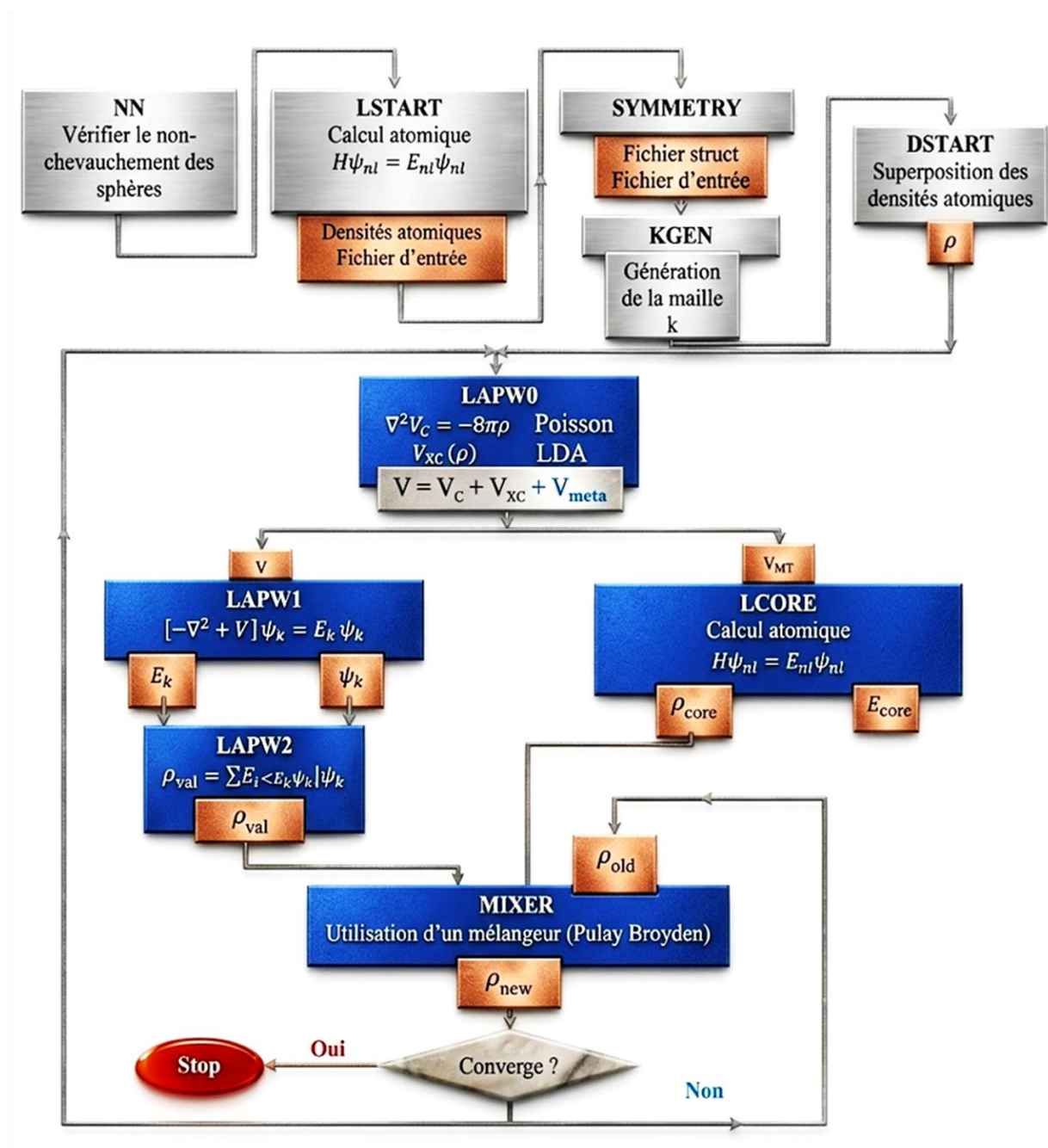


Figure II.3. Organigramme fonctionnel du code WIEN2k.

II.9.1. Applications et fonctionnalités avancées

WIEN2k constitue un outil ab initio de référence pour l'analyse prédictive des matériaux, offrant un ensemble intégré de fonctionnalités essentielles :

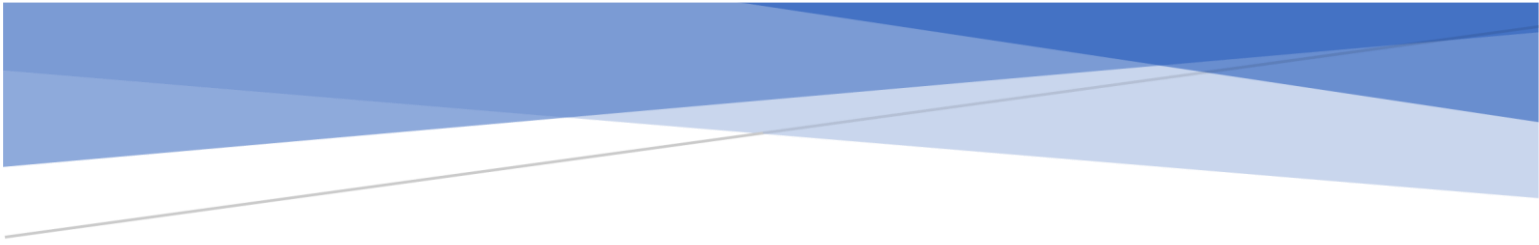
- **Optimisation structurale** : détermination des configurations atomiques d'équilibre et des minima énergétiques, permettant d'évaluer la stabilité cristalline.
- **Structure de bande électronique** : description fine des états électroniques dans l'espace réciproque, fondamentale pour caractériser la conductivité et la nature des porteurs.
- **Densité d'états (DOS)** : quantification de la distribution des états électroniques en fonction de l'énergie, révélatrice des propriétés électroniques et magnétiques.
- **Propriétés magnétiques** : analyse des ordres magnétiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme) et des effets de spin.
- **Propriétés optiques** : modélisation des interactions lumière-matière, essentielle pour l'évaluation des réponses optoélectroniques.

WIEN2k permet également la modélisation avancée des défauts cristallins, des surfaces et des interfaces, paramètres déterminants pour relier les propriétés intrinsèques des matériaux à leurs comportements réels. Ces capacités sont essentielles pour l'étude des systèmes complexes impliqués dans la catalyse, les dispositifs semi-conducteurs et les nanostructures.

II.10. Conclusion

Ce chapitre a présenté les fondements théoriques et méthodologiques des approches ab initio dédiées au calcul des structures électroniques cristallines, en mettant l'accent sur les méthodes FP-LAPW et APW. Ces approches, piliers de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), s'inscrivent dans le cadre formalisé par Hohenberg et Kohn, qui a permis de décrire les propriétés de l'état fondamental des systèmes quantiques à partir de la seule densité électronique. Le formalisme de la DFT, basé sur les équations de Kohn-Sham, fournit un cadre rigoureux pour l'évaluation des contributions énergétiques du système, à l'exception du terme d'échange-corrélation, dont la forme exacte reste inconnue et nécessite des approximations. Parmi celles-ci, la LDA, la GGA et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) sont couramment utilisées pour décrire efficacement les interactions électroniques. Dans ce con-

texte, la méthode FP-LAPW se distingue par sa grande précision et sa flexibilité. Elle surpasse la méthode APW et plusieurs autres approches ab initio grâce à son traitement rigoureux du potentiel total et à sa capacité à représenter de manière fidèle aussi bien les états de cœur que de valence. Enfin, ce chapitre s'est achevé par une présentation du code WIEN2k, implémentation de référence de la méthode FP-LAPW. Son architecture modulaire, fondée sur un ensemble de programmes interconnectés, illustre sa robustesse et sa polyvalence pour les calculs ab initio des matériaux cristallins.



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

**PARTIE A : PROPRIETES
OPTOELECTRONIQUES ET
THERMOELECTRIQUES DES DOUBLES
PEROVSKITES $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ET $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ (X
= CL, BR) : ÉTUDE *Ab initio***

III.A.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une analyse approfondie des résultats de notre étude théorique. Nous commençons par l'exploration de la structure cristalline des composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), en évaluant leur stabilité structurale, thermodynamique et mécanique, condition préalable à toute caractérisation fonctionnelle.

Nous étudions ensuite les propriétés optoélectroniques et thermoélectriques de ces doubles pérovskites inorganiques non toxiques, considérées comme des candidates prometteuses pour les applications photovoltaïques avancées, notamment les cellules solaires à pérovskite sans plomb (LF-PSCs). Pour cela, nous avons utilisé l'approximation modifiée KTB-mBJ, intégrée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin d'assurer une description précise de la structure électronique. Les propriétés de transport électronique ont été analysées à l'aide de la théorie de Boltzmann, implémentée dans le code BoltzTraP, permettant d'évaluer les performances thermoélectriques ainsi que la mobilité des porteurs de charge.

Nos résultats montrent que les pérovskites halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ présentent des bandes interdites optimales, une forte capacité d'absorption couvrant l'ensemble du spectre visible, ainsi que des propriétés thermoélectriques prometteuses. Ces caractéristiques en font des candidats de premier plan pour les technologies photovoltaïques de nouvelle génération et les dispositifs innovants de conversion d'énergie.

III.A.2. Détails des calculs

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34], en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées en potentiel complet (FP-LAPW) [35] implémentée dans le code WIEN2k [36].

L'optimisation structurale est réalisée via l'approximation PBE-sol pour l'échange-corrélation [142], tandis que les propriétés électroniques et optiques sont calculées à l'aide du potentiel mBJ modifié de type nKTB [139]. Ces approches combinent efficacité et précision, permettant des prédictions fiables de propriétés physiques, comparables aux méthodes plus

coûteuses telles que les fonctionnels hybrides et l'approche GW [143], tout en restant adaptées au criblage de matériaux pour les applications énergétiques et optoélectroniques.

Les propriétés de transport électronique des pérovskites doubles halogénées étudiées ont également été évaluées à l'aide du code BoltzTraP [144]. Par ailleurs, les effets du couplage spin-orbite (SOC) [145] ont été pris en compte dans les calculs DFT, afin d'améliorer la précision de la description électronique. Cette correction est particulièrement importante pour les composés contenant des éléments lourds tels que le thallium (Tl), permettant une description plus rigoureuse et quantitativement fiable des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques.

La convergence en énergie a été assurée en développant les fonctions d'onde dans la région interstitielle avec une coupure des ondes planes fixée à $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 8$, où R_{MT} désigne le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} le vecteur d'onde maximal. La densité de charge a été développée en série de Fourier avec une coupure $G_{\text{max}} = 12 \text{ (a.u.)}^{-1}$. À l'intérieur des sphères muffin-tin, la densité de charge, le potentiel et les fonctions d'onde ont été traités avec un développement en harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}} = 10$.

Les calculs auto-cohérents ont été réalisés avec un critère de convergence de l'énergie totale fixé à 10^{-4} Ry. Les rayons muffin-tin utilisés sont de 2.5, 2.4, 2.5, 2.4, 2.3, 2.1, 2.1 et 2.4 a.u. pour Na, Cs, Ag, As, Tl, Sb, Cl et Br, respectivement. Les configurations électroniques de valence correspondantes sont $[\text{Ne}]3s^1$, $[\text{Ar}]4s^1$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$, $[\text{Ne}]3s^23p^5$ et $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$. Une grille de Monkhorst-Pack de $10 \times 10 \times 10$ k-points dans la zone de Brillouin irréductible a été utilisée pour l'échantillonnage.

Durant cette étude, les pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) sont considérées comme cristallisant dans une structure cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. La structure cristalline correspondante, illustrée dans la Figure III.A.1, a été construite à l'aide du logiciel VESTA.

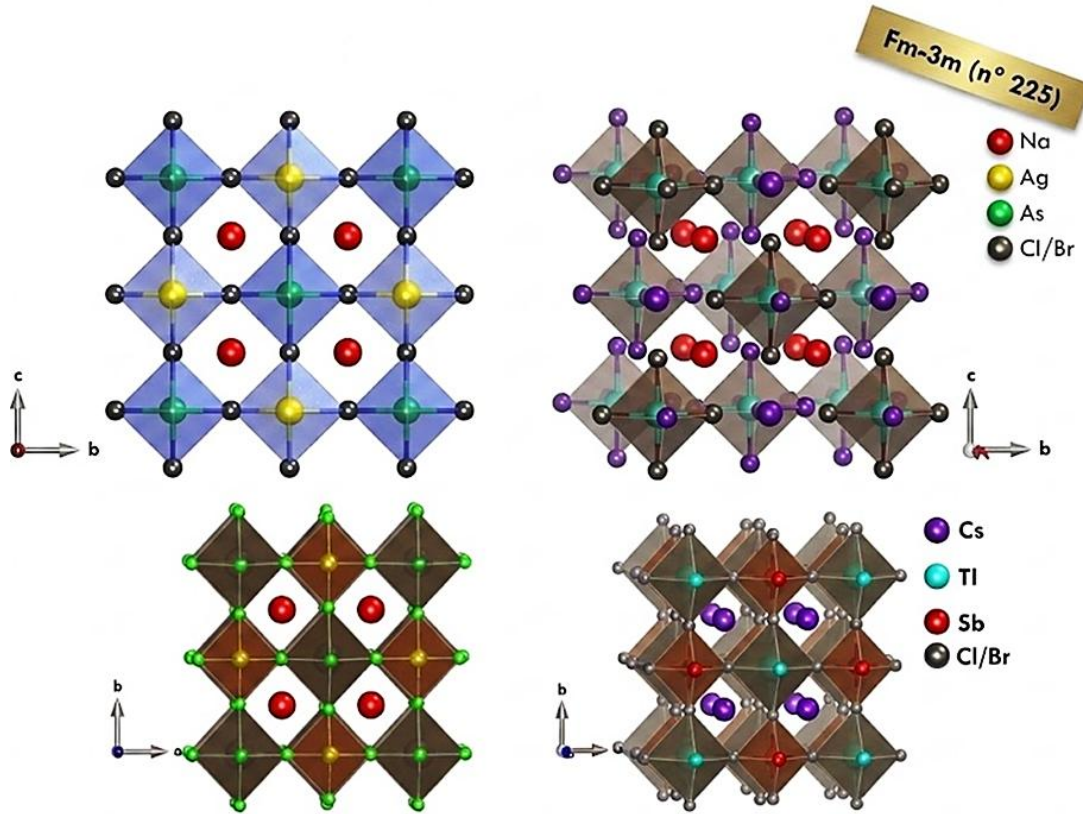


Figure III.A.1. Structure cristalline des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en phase cubique, appartenant au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

Dans cette architecture, les cations A (Na, Cs) occupent des sites de grande coordinence, tandis que les cations B (Ag, Tl) et B' (As, Sb), de plus petite taille, sont ordonnés sur des positions distinctes du réseau. Les anions X (Cl, Br) assurent la coordination octaédrique caractéristique de ce type de structure.

Les positions atomiques sont définies comme suit : Na/Cs est localisé au site de Wyckoff 8c en (0,25, 0,25, 0,25), Ag/Tl au site 4a en (0, 0, 0), As/Sb au site 4b en (0,5, 0,5, 0,5), tandis que les halogènes X occupent le site 24e en (μ , 0, 0).

Les structures de $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ont été entièrement relaxées afin d'atteindre leurs configurations d'équilibre, en minimisant les forces atomiques dans le cadre de calculs FP-LAPW auto-cohérents, garantissant ainsi la stabilité structurale du système.

III.A.3. Propriétés structurales et stabilité des composés Na₂AgAsX₆ et Cs₂TlSbX₆

III.A.3.1. Optimisation structurale

La méthode FP-LAPW, couplée à l'approximation PBE-sol, a été employée pour déterminer les paramètres structuraux à l'état fondamental, notamment la constante de réseau, le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée (B'). La stabilité structurale a été évaluée par minimisation de l'énergie totale $E(V)$ en fonction du volume unitaire V , permettant d'identifier la configuration d'équilibre la plus stable.

Les données énergétiques obtenues ont été ajustées à l'équation d'état de Birch–Murnaghan du troisième ordre (EOS) [146], exprimée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (\text{III.A.1})$$

où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume V , E_0 l'énergie d'équilibre au volume V_0 , B_0 le module de compressibilité à l'équilibre, et B'_0 sa dérivée première par rapport à la pression.

Cette modélisation a permis d'extraire les paramètres cristallins optimaux et de confirmer la stabilité thermodynamique des composés étudiés. Les résultats, résumés dans le [Tableau III.1](#), montrent des constantes de réseau a_0 de 10.145 Å, 11,244 Å, 11.730 Å et 10.518 Å pour Na₂AgAsCl₆, Na₂AgAsBr₆, Cs₂TlSbCl₆ et Cs₂TlSbBr₆, respectivement. Ces valeurs sont obtenues à partir des courbes d'ajustement présentées dans la [Figure III.A.2](#).

Tableau III.A.1. Paramètres structuraux, énergie de formation, facteur de tolérance et facteur octaédrique des pérovskites halogénées Na₂AgAsX₆ et Cs₂TlSbX₆ (X = Cl, Br).

Pérovskites	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	$E_{\min}$ (Ryd)	t	μ	ΔE_f (eV)
Na ₂ AgAsCl ₆	10.145	36.991	4.713	-21327.291057	0.87	0.44	-2.43
Na ₂ AgAsBr ₆	10.678	31.876	4.795	-47056.517272	0.99	0.47	-2.88
Cs ₂ TlSbCl ₆	11.244	23.879	4.638	-90207.251731	0.88	0.50	-2.23
Cs ₂ TlSbBr ₆	11.730	20.921	4.764	-115936.48784	0.90	0.52	-1.66

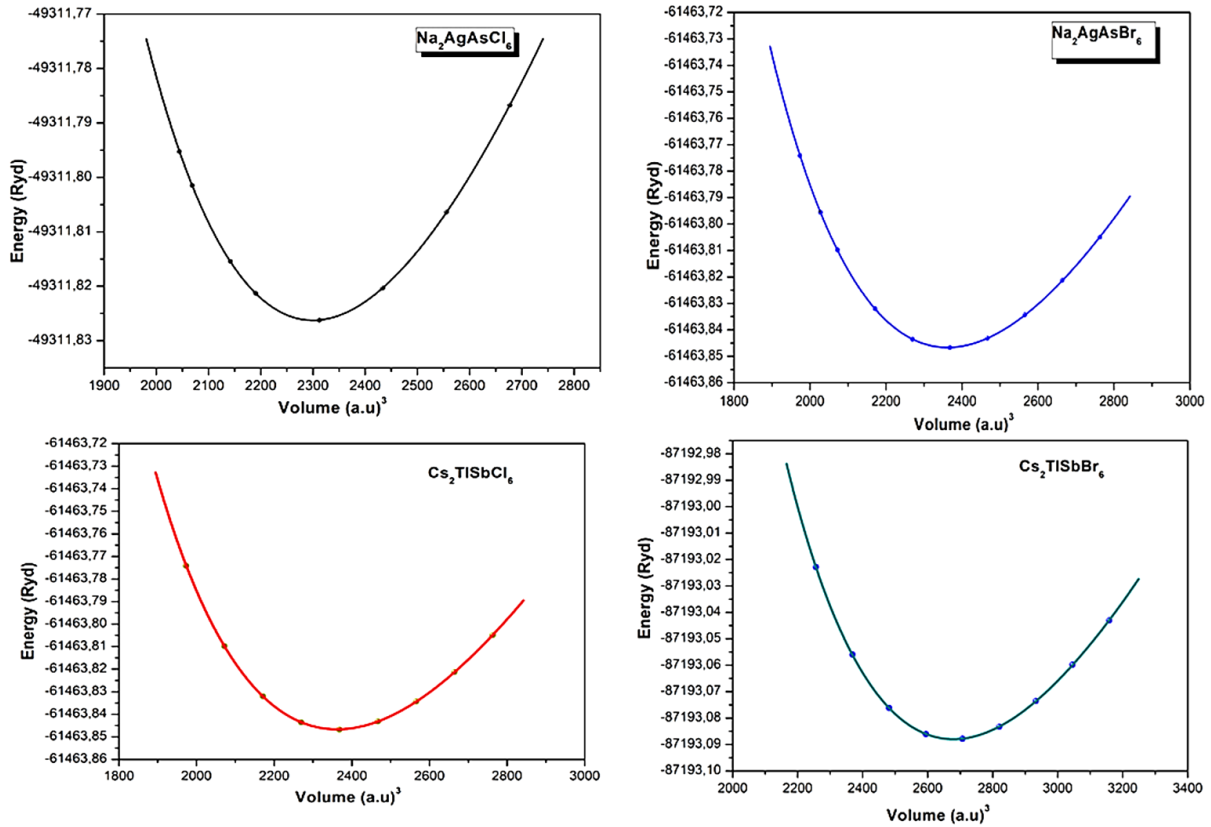


Figure III.A.2. Variation de l'énergie totale des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction du volume.

Le module de compressibilité B_0 est de 36.991 GPa pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, 31.876 GPa pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, 23.879 GPa pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et 20.921 GPa pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$. La substitution du chlore par le brome entraîne une augmentation de la constante de réseau, due au rayon covalent plus élevé du Br (1.14 Å) par rapport au Cl (0.99 Å). Cette expansion structurale affaiblit les interactions interatomiques, ce qui se traduit par une diminution de la rigidité mécanique et donc des valeurs plus faibles de B_0 pour les composés bromés.

L'approximation PBE-sol utilisée dans cette étude est reconnue pour sa capacité à reproduire avec précision les constantes de réseau, en excellent accord avec les données expérimentales [147]. Elle a notamment été validée pour la pérovskite Cs_2SnI_6 , où les valeurs théoriques obtenues montrent une forte concordance avec les résultats expérimentaux, confirmant ainsi la fiabilité de cette approche méthodologique [148].

III.A.3.2. Stabilité structurale et mécanique

La stabilité thermodynamique est un critère essentiel pour les matériaux pérovskites, conditionnant leur synthèse et leur intégration dans les applications technologiques. Elle assure la conservation de la structure cristalline au cours des procédés de fabrication et d'utilisation, garantissant ainsi la fiabilité et la durabilité de leurs performances fonctionnelles.

Un matériau pérovskite est considéré comme thermodynamiquement stable lorsqu'il présente une énergie de formation négative, indiquant une formation spontanée, et des énergies de décomposition positives pour l'ensemble des voies possibles de dégradation. Ces critères traduisent sa résistance aux transformations structurales indésirables et confirment sa stabilité thermodynamique.

Dans ce cadre, nous avons évalué de manière rigoureuse les énergies de formation (ΔE_f) des composés pérovskites étudiés, selon les relations suivantes [149] :

$$\Delta E_f = E_{\text{Na}_2\text{AgAsX}_6}^{\text{system}} - (2E_{\text{Na}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Ag}}^{\text{bulk}} + E_{\text{As}}^{\text{bulk}} + 6E_X^{\text{bulk}}) \quad (\text{III. A. 2})$$

$$\Delta E_f = E_{\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6}^{\text{system}} - (2E_{\text{Cs}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Tl}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Sb}}^{\text{bulk}} + 6E_X^{\text{bulk}}) \quad (\text{III. A. 3})$$

où $E_{\text{Na}_2\text{AgAsX}_6}^{\text{system}}$ et $E_{\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6}^{\text{system}}$ représentent les énergies totales des composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), respectivement. Les termes $E_{\text{Na}}^{\text{bulk}}, E_{\text{Ag}}^{\text{bulk}}, E_{\text{As}}^{\text{bulk}}, E_{\text{Cs}}^{\text{bulk}}, E_{\text{Tl}}^{\text{bulk}}, E_{\text{Sb}}^{\text{bulk}}$ et E_X^{bulk} correspondent aux énergies minimales des éléments purs calculées dans l'approximation GGA, pour Na, Ag, As, Cs, Tl, Sb et les halogènes X (Cl et Br), respectivement.

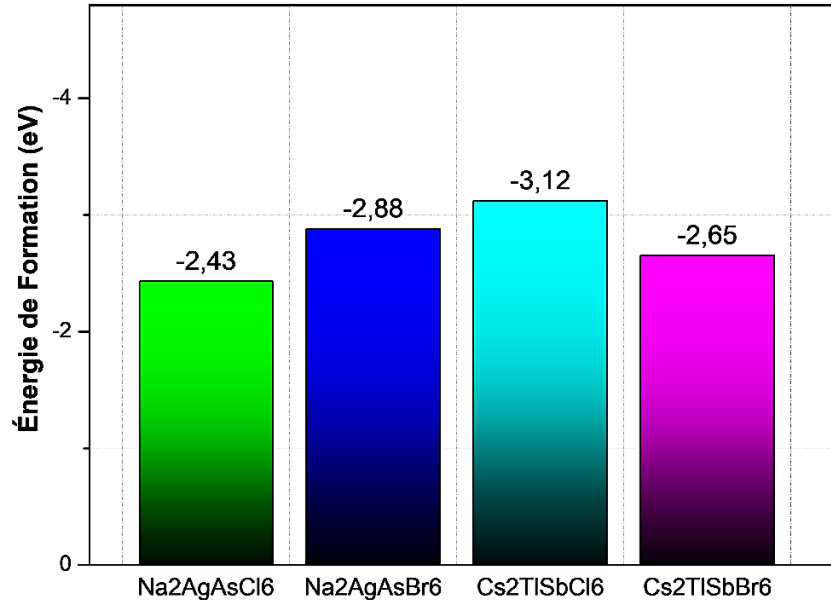


Figure III.A.3. Représentation schématique de l'énergie de formation des pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Les énergies de formation obtenues pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$ sont respectivement de -2.43 eV, -2.88 eV, -3.12 eV et -2.65 eV, comme illustré dans la Figure III.A.3. Ces valeurs négatives confirment la stabilité thermodynamique intrinsèque de ces pérovskites doubles et leur faisabilité de synthèse, ainsi que leur intérêt pour des applications technologiques. Parmi les composés étudiés, $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ présente l'énergie de formation la plus faible, indiquant une stabilité thermodynamique relativement plus élevée.

Les deux paramètres empiriques fondamentaux, à savoir le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) et le facteur octaédrique (μ) [150,151], constituent des indicateurs clés pour évaluer la stabilité et la formabilité des structures pérovskites. Ils sont définis par les relations suivantes [51,52] :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_n + r_X)} \quad (\text{III. A. 4})$$

$$\mu = \frac{r_n}{r_X} \quad (\text{III. A. 5})$$

où r_n représente le rayon ionique moyen des cations B et B', et r_X le rayon ionique de l'anion halogène. Par ailleurs, r_A , r_B et r_X désignent respectivement les rayons ioniques des ions A, B et X.

La stabilité optimale d'une structure pérovskite cubique est généralement assurée pour des valeurs comprises entre $0,825 < t < 1,059$ pour le facteur de tolérance et $0,415 < \mu < 0,895$ pour le facteur octaédrique [54,55].

La Figure III.A.4 présente les valeurs calculées de ces paramètres pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), confirmant la stabilité structurale cubique de l'ensemble des composés étudiés. En particulier, la valeur $t \approx 0,99$ obtenue pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ indique une stabilité structurale plus élevée que celles de $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$ ($t \approx 0,87$), $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$ ($t \approx 0,90$) et $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ ($t \approx 0,88$), en accord avec les tendances observées à partir des énergies de formation.

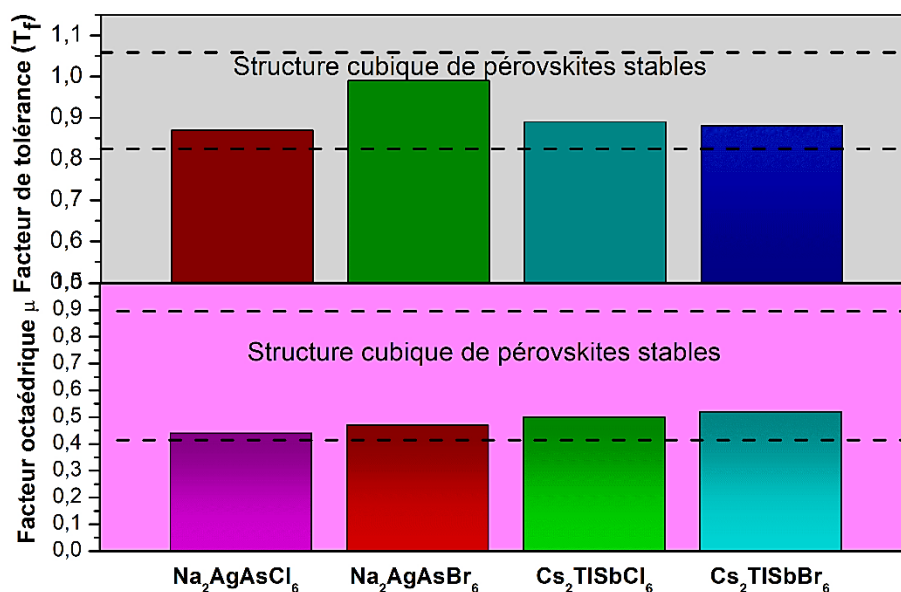


Figure III.A.4. Représentation schématique du facteur de tolérance (τ) et du facteur octaédrique des pérovskites doubles $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Il est important de noter que les composés dont les facteurs t et μ s'écartent des plages critiques peuvent ne pas stabiliser une structure pérovskite cubique, conduisant ainsi à une réduction de la symétrie cristalline. Pour des valeurs faibles de t , des transitions de phase vers des structures tétragonales ou orthorhombiques peuvent apparaître, parfois associées à une

meilleure stabilité à température ambiante. À l'inverse, des valeurs élevées de t peuvent induire des distorsions structurales et favoriser des phases lamellaires plutôt qu'un réseau tridimensionnel, entraînant des modifications significatives des propriétés physiques du matériau.

Les constantes élastiques constituent des paramètres essentiels pour décrire les propriétés mécaniques à l'état solide, permettant d'évaluer la stabilité, la rigidité, la ductilité, l'anisotropie ainsi que la fragilité des matériaux. Afin de vérifier la stabilité mécanique des pérovskites doubles halogénées Na₂AgAsX₆ et Cs₂TlSbX₆ (X = Cl, Br) dans leur phase cubique, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} ont été calculées dans le cadre de l'approximation PBE-sol. Les résultats correspondants sont présentés dans le [Tableau III.A.2](#).

La stabilité mécanique des cristaux cubiques est régie par les critères de Born–Huang [58], exprimés par :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0 \quad (\text{III. A. 6})$$

Ces conditions sont pleinement satisfaites par les constantes élastiques obtenues pour l'ensemble des composés étudiés, confirmant ainsi leur stabilité mécanique intrinsèque sous conditions ambiantes et leur potentiel pour des applications nécessitant une robustesse structurale élevée.

Tableau III.A.2. Calcul des constantes d'élasticité pour les pérovskites halogénées Na₂AgAsX₆ et CsTlSbX₆ (X = Cl, Br).

Pérovskites	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Na ₂ AgAsCl ₆	74.5944	23.7738	4.8691
Na ₂ AgAsBr ₆	66.994	19.0935	5.0195
Cs ₂ TlSbCl ₆	45.438	14.294	5.567
Cs ₂ TlSbBr ₆	42.354	13.794	4.956

III.A.4. Propriétés électroniques

III.A.4.1. Structure de bande

Une caractérisation précise de la structure électronique des pérovskites halogénées innovantes $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) est essentielle pour évaluer leur potentiel en photovoltaïque et en optoélectronique avancée. L'étude repose sur l'analyse des structures de bandes, des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que des distributions de densité de charge. Les calculs sont réalisés dans le cadre de la méthode FP-LAPW, en utilisant la fonctionnelle avancée *n*KTB-mBJ, afin d'assurer une description électronique hautement précise.

Les [Figures III.A.5-\(a–d\)](#) illustrent les structures de bandes électroniques calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les matériaux étudiés. Une forte similarité est observée entre les systèmes $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$ et $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ d'une part, et $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$ d'autre part. Pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent respectivement aux points X et L, mettant en évidence un gap indirect. À l'inverse, les pérovskites doubles $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ présentent un gap direct au point Γ , favorable aux applications optoélectroniques. Par ailleurs, la bande de conduction présente une courbure plus prononcée que celle de la bande de valence, indiquant des masses effectives électroniques inférieures à celles des trous pour l'ensemble des composés.

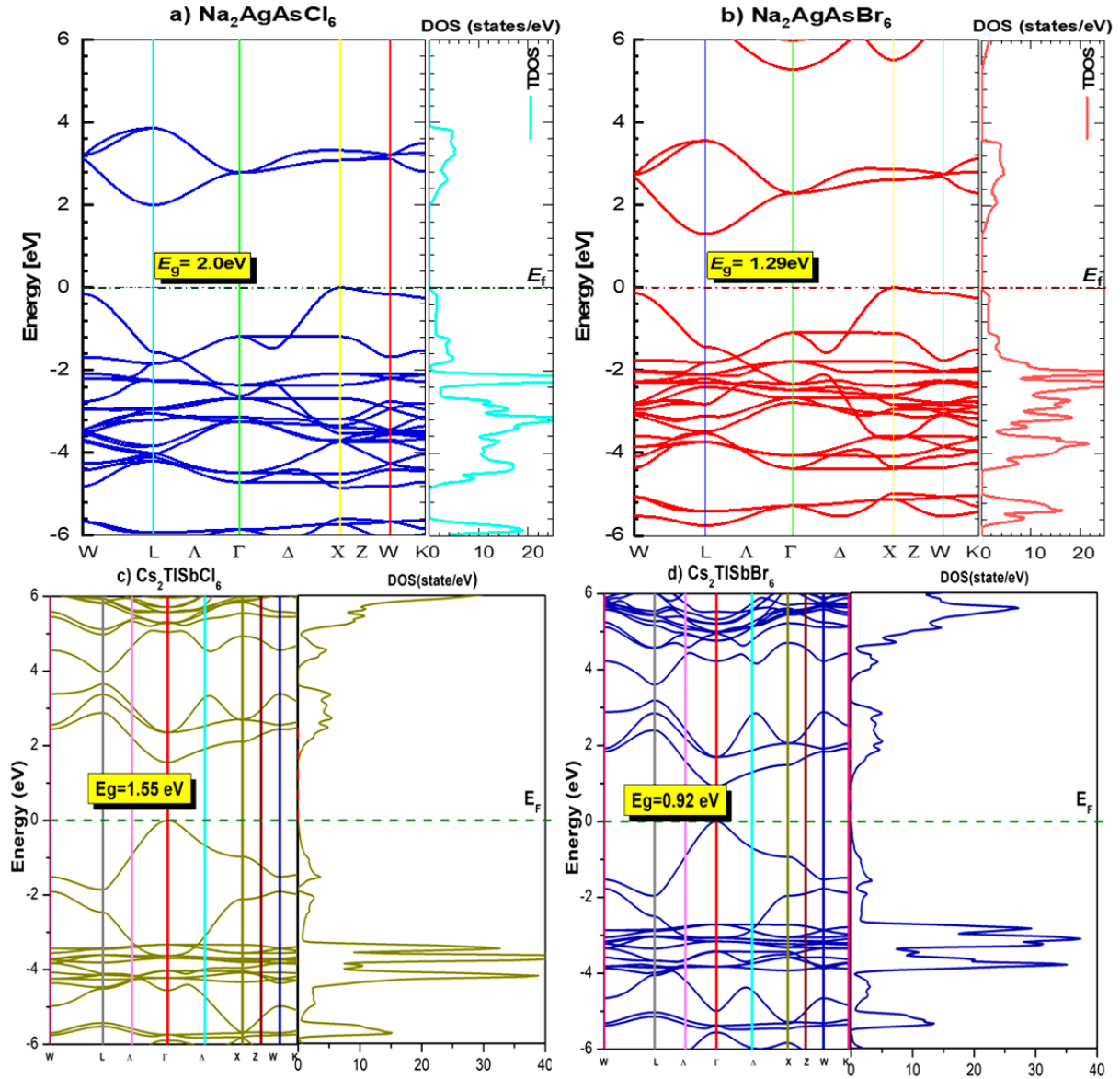


Figure III.A.5. Structures de bandes des pérovskites halogénées (a) $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, (b) $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, (c) $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et (d) $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, calculées via l'approximation $n\text{KTB-mBJ}$. Le niveau de Fermi est pris comme référence à 0 eV.

Le [Tableau III.A.3](#) présente les largeurs de bande interdite calculées : 2.00 eV, 1.29 eV, 1.55 eV et 0.92 eV pour respectivement $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$. Ces valeurs indiquent que $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$, dont les gaps se situent dans la plage optimale ($\sim 0.9\text{--}1.6$ eV), sont des candidats prometteurs pour une utilisation comme couches absorbantes dans les cellules solaires de troisième génération. Ces composés apparaissent ainsi comme des alternatives pertinentes aux pérovskites sans plomb utilisées dans les dispositifs photovoltaïques à faible toxicité (LF-PSCs) [156,157].

Tableau III.A.3. Gap énergétique et constants optiques statiques des pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Perovskites	E_g (eV)	$n(0)$	$R(0)$	$\epsilon_1(0)$
$\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$	2.00 (Present work)	1.95	0.10	3.81
	1.93 (Theor. [152])			
$\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$	1.29 (Present work)	2.20	0.14	4.91
	1.28 (Theor. [152])			
$\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$	1.55	2.15	0.13	4.63
$\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$	0.92	2.34	0.16	5.48
$\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$	1.31 (Present work)			
	1.71 (Exp. [153])			
	0.59 (Theor. [154])			
$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$	1.50 (Present work)			
	1.64 (Exp. [28])			
	1.70 (Theor. [155])			

Les cellules solaires à double pérovskite $\text{Cs}_2\text{BiAgI}_6$ [153] présentent un potentiel remarquable, avec un rendement de conversion de puissance (PCE) atteignant 23.14 % lorsque TiO_2 est utilisé comme couche de transport d'électrons (ETL). Les matériaux étudiés dans cette thèse étant récents, les données expérimentales ou théoriques disponibles restent limitées ou non directement comparables aux approximations employées ici.

Afin de valider la fiabilité de la fonctionnelle nKTB-mBJ, celle-ci a été appliquée aux composés $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ et $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$, donnant des gaps électroniques de 1.31 eV et 1.50 eV, respectivement. Ces résultats montrent une meilleure concordance avec les valeurs expérimentales rapportées (1.71 eV et 1.64 eV) que les prédictions théoriques antérieures (0.59 eV et 1.70 eV). Par ailleurs, un excellent accord est observé avec la littérature récente [158] pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$ ($E_g = 2.00$ eV) et $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ ($E_g = 1.29$ eV), en comparaison avec les valeurs de 1.93 eV et 1.28 eV, respectivement.

La fonctionnelle nKTB-mBJ s'impose ainsi comme une approche robuste et performante, permettant une estimation plus précise de la bande interdite en meilleure concordance avec les données expérimentales. En conséquence, cette méthode hybride, combinant la fonctionnelle nKTB-mBJ et le potentiel TB-mBJ original, s'avère particulièrement efficace pour l'analyse des propriétés électroniques de matériaux avancés.

Elle facilite notamment l'étude fine des pérovskites et des alliages semi-conducteurs de type III–V.

La Figure III.A.6 présente l'architecture conceptuelle des cellules solaires à pérovskites sans plomb (LF-PSCs). Dans cette configuration, les pérovskites halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ sont utilisées comme couches absorbantes. Le CBTS est employé comme couche de transport de trous (HTL) afin de faciliter l'extraction et le transfert des trous vers la cathode. La couche de transport d'électrons (ETL), constituée de TiO_2 , est déposée sur un substrat d'oxyde d'étain dopé au fluor (ITO). Cette architecture assure une extraction sélective des électrons depuis la couche absorbante et leur acheminement vers l'anode, optimisant ainsi l'efficacité globale du dispositif [159–162].

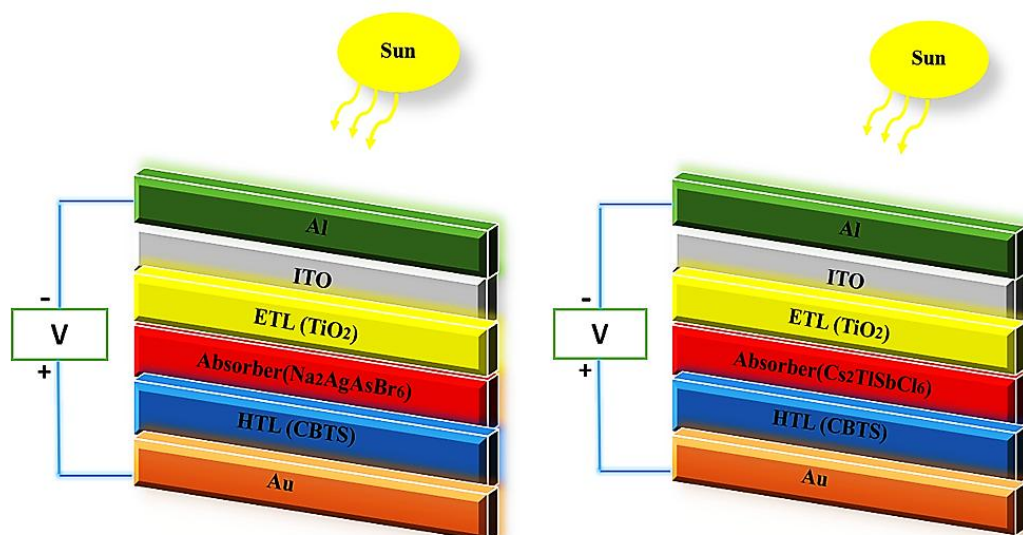


Figure III.A.6. Conception de cellules solaires LF-PSCs basées sur les absorbeurs de lumière $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$.

III.A.4.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est un outil essentiel pour analyser la distribution des niveaux d'énergie électroniques et les transitions entre les bandes de valence (BV) et de conduction (BC). À l'aide de l'approximation $n\text{KTb-mBJ}$, nous avons calculé la densité totale d'états (TDOS) ainsi que la densité partielle d'états (PDOS) pour les composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), comme présenté à la Figure III.A.7. Le TDOS des quatre pérovskites est mis en corrélation avec les structures de bandes de la Figure III.A.5. La

cohérence observée entre les résultats de DOS et les structures de bandes confirme la robustesse et la fiabilité des calculs électroniques réalisés.

L'analyse détaillée des courbes de densité d'états (DOS) pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) met en évidence une bande de valence scindée en deux sous-régions distinctes, VB_{Low} et VB_{High} , séparées par un intervalle énergétique marqué, ainsi qu'une unique bande de conduction. La région VB_{Low} s'étend de -6.0 à -5.6 eV pour $X = \text{Cl}$ et de -5.7 à -4.9 eV pour $X = \text{Br}$, et est dominée par les orbitales 4d-Ag, 5p-As et 3p-Cl/4p-Br. La région VB_{High} , comprise entre -4.8 eV (Cl) et -4,4 eV (Br) jusqu'au niveau de Fermi, est principalement gouvernée par les orbitales 4d-Ag et 3p-Cl/4p-Br. La bande de conduction, située entre 0 et 6 eV, est essentiellement caractérisée par les états 5p-As, avec des contributions secondaires des orbitales 5s-Ag et 3p-Cl/4p-Br, tandis que les états de Na restent négligeables. Les orbitales p des halogènes jouent ainsi un rôle déterminant dans l'ajustement de la structure de bandes.

Pour les composés $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), la bande de valence est principalement constituée des états s-Cs, d-Tl, s-Tl et s-Sb, tandis que la bande de conduction résulte essentiellement des contributions des orbitales d-Cs, p-Tl, s-Sb et p-Sb, confirmant la nature fortement hybride de leur structure électronique.

Cette analyse approfondie des densités d'états totales et partielles permet de mieux comprendre la structure électronique des composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$, en mettant en évidence les mécanismes de contribution orbitale. Elle enrichit ainsi la compréhension de leur comportement électronique et confirme leur potentiel pour des applications avancées en électronique et en optoélectronique.

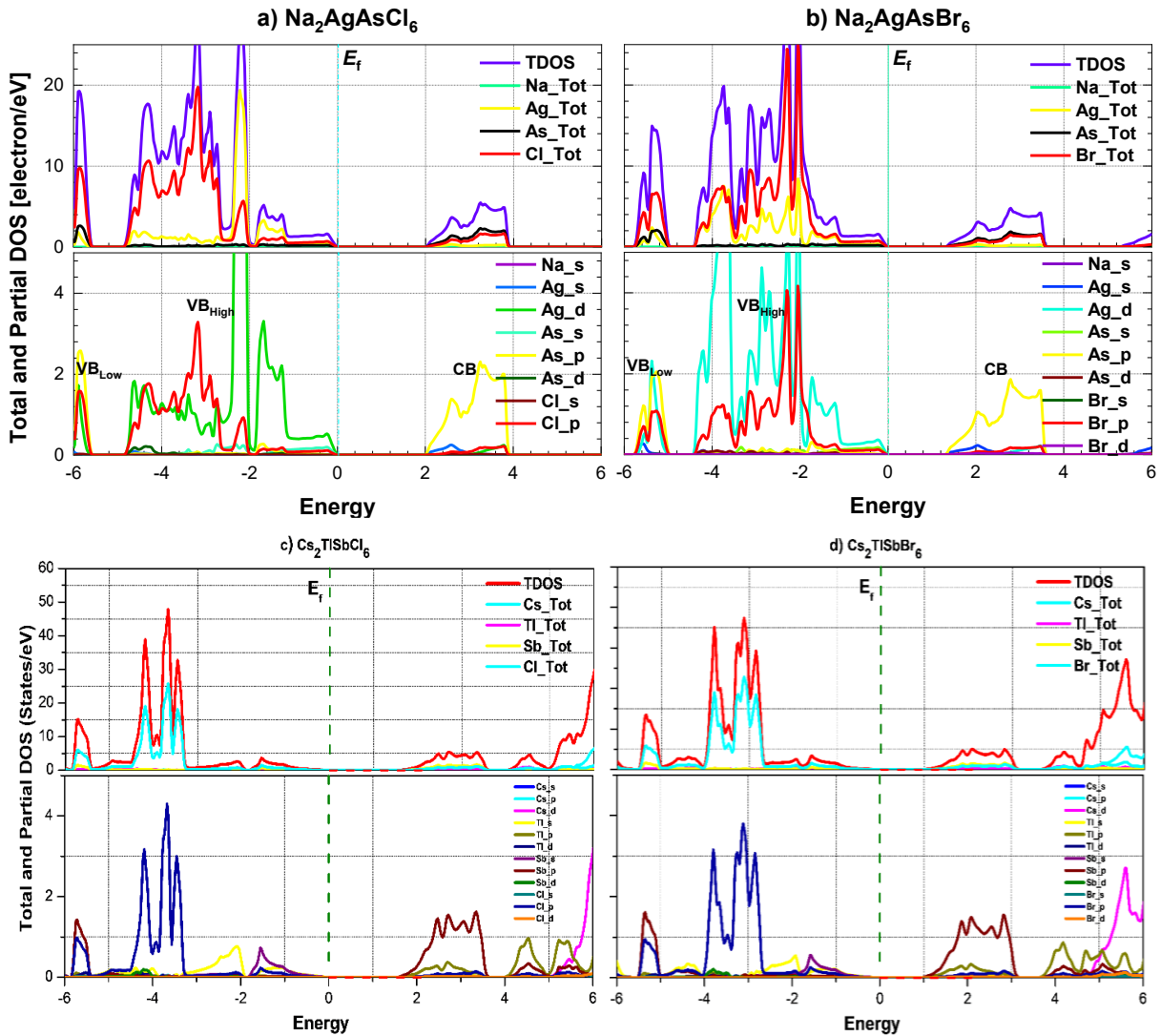


Figure III.A.7. Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés : (a) $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, (b) $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, (c) $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et (d) $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$.

III.A.4.3. Densité de charge

L'analyse de la densité de charge électronique des pérovskites doubles $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) met en évidence des informations essentielles sur la distribution spatiale des charges et la nature des liaisons chimiques. Les cartes de densité de charge projetées dans le plan (110), présentées à la [Figure III.A.8](#), révèlent des distributions quasi sphériques autour des atomes Ag, As, Tl, Sb et X, tandis que les atomes Na et Cs présentent un comportement électronique distinct. L'absence de recouvrement significatif entre les contours de charge de Na/Cs et ceux des halogènes (Cl, Br) confirme le caractère principalement ionique de ces interactions.

Par ailleurs, les interactions entre les sites B (Ag, As, Tl et Sb) et les halogènes X (Cl, Br) présentent des signatures caractéristiques de liaisons covalentes. Les cartes de densité de charge totale mettent ainsi en évidence une interaction globalement ionique entre Na/Cs et Cl/Br, comportant néanmoins une contribution covalente, ainsi qu'une liaison covalente bien définie entre Ag, As, Tl, Sb et les halogènes Cl/Br.

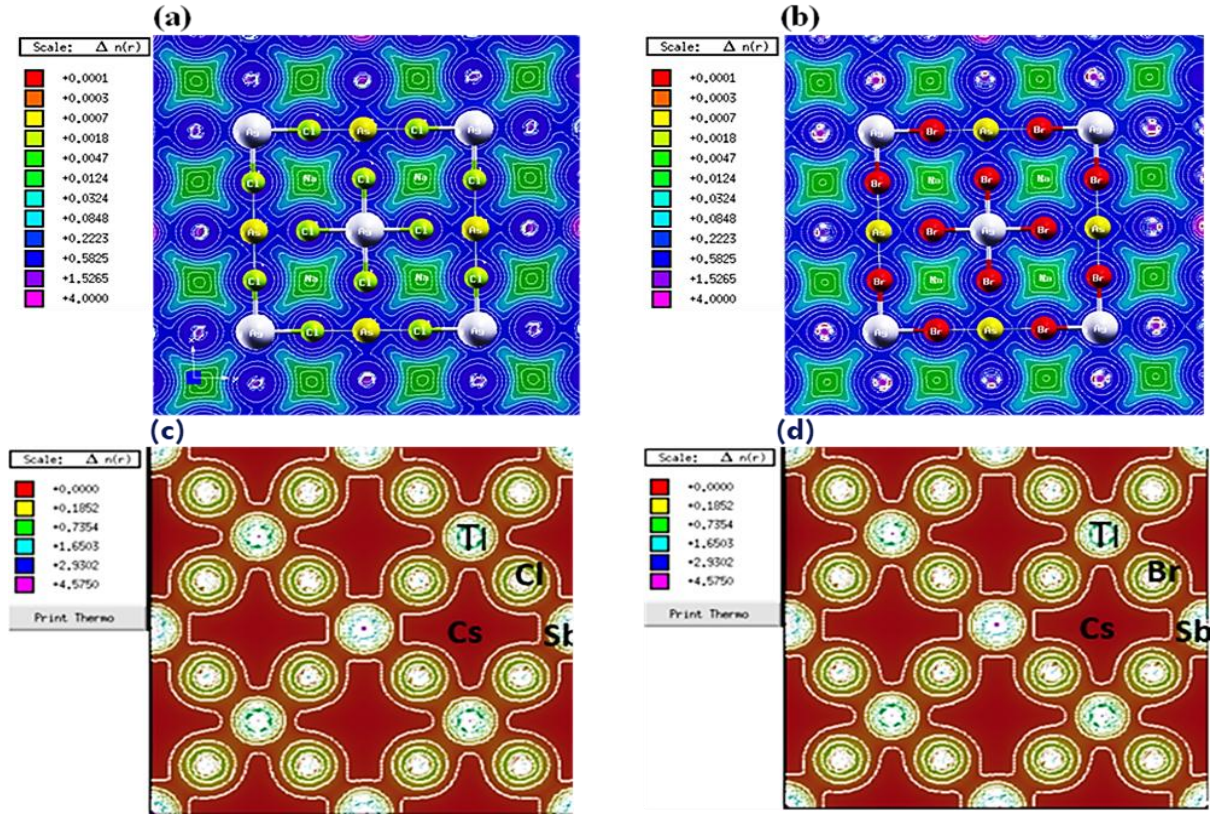


Figure III.A.8. Densité de charge dans le plan (110) : (a) $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, (b) $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, (c) $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et (d) $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$.

III.A.5. Propriétés optiques

L'étude des constantes optiques constitue un élément central pour l'optimisation des matériaux destinés aux cellules solaires et aux dispositifs optoélectroniques. Elles dérivent directement de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, qui décrit la réponse des électrons d'un solide à une excitation électromagnétique. Cette fonction se décompose en une partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et une partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

La composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est particulièrement déterminante, car elle est directement liée aux transitions optiques interbandes au sein du matériau, selon l'expression suivante [163] :

$$\varepsilon_2(\omega) \propto \sum_{i,j} |M_{ij}|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{III.A.7})$$

où M_{ij} représente l'élément de matrice dipolaire entre les états initial i et final j , et f_i la fonction de distribution de Fermi associée à l'état i .

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est rigoureusement reliée à la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformation intégrale de Kramers-Kronig, assurant ainsi la causalité physique et la cohérence analytique de la réponse optique du matériau. Cette relation s'exprime comme suit [164] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.A.8})$$

Où P désigne la valeur principale de Cauchy de l'intégrale.

À partir de la fonction diélectrique complexe, il est possible de dériver de manière rigoureuse les principales constantes optiques, notamment le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ ainsi que la réflectivité $R(\omega)$, via les relations issues de la formalisation de Kramers-Kronig [165,166].

Ces grandeurs optiques permettent de caractériser finement l'interaction lumière-matière au sein des matériaux étudiés. Elles constituent ainsi des paramètres clés pour évaluer et optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques, en lien direct avec leur efficacité d'absorption et de conversion de l'énergie lumineuse.

La Figure III.A.9-(a-d) illustre les variations des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), dans la gamme d'énergie photonique [0–6 eV], calculées dans le cadre de l'approximation nKTB-mBJ. La partie réelle ε_1 reflète le degré de polarisation induite du matériau sous excitation électromagnétique.

Les spectres de la [Figure III.A.9-\(a,c\)](#) montrent que ε_1 augmente avec l'énergie photonique jusqu'à atteindre des maxima situés à environ 3.006 eV, 2.435 eV, 2.235 eV et 2.456 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, respectivement, en lien direct avec les transitions optiques interbandes dominantes. Au-delà de ces pics, ε_1 décroît progressivement à plus hautes énergies.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est évaluée à 3.81 pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, 4.91 pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, 4.63 pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et 5.48 pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, comme résumé dans le [Tableau III.3](#). L'augmentation de ε_1 lors de la substitution $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ s'explique principalement par la réduction de l'écart de bande. Enfin, le caractère strictement positif de ε_1 sur l'ensemble du domaine énergétique étudié confirme la nature semi-conductrice des composés analysés [\[167\]](#).

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, représentée sur la [Figure III.A.9-\(b,d\)](#), présente trois pics principaux situés à 3.1 eV, 3.4 eV et 4.1 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$; 2.5 eV, 2.9 eV et 3.6 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$; 3.1 eV, 3.8 eV et 4.9 eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$; ainsi que 3.0 eV, 3.9 eV et 4.9 eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, avec des intensités respectives de (4.4 ; 4.2 ; 5.3), (6.0 ; 4.7 ; 7.2), (4.1 ; 4.2 ; 2.7) et (3.0 ; 3.2 ; 3.3).

Ces structures spectrales sont attribuées aux transitions électroniques interbandes entre les états occupés (4d-Ag, 3p-Cl/4p-Br, 6s-Cs, 6s-Tl et 5s-Sb) situés dans la bande de valence supérieure (VB_{High}) et les états inoccupés (5p-As et 6p-Tl) localisés dans la bande de conduction inférieure (CB_{Low}), le long des directions de haute symétrie (W, L, Γ , X, K) de la zone de Brillouin, comme illustré à la [Figure III.A.7](#).

Par ailleurs, les valeurs obtenues pour ε_1 et ε_2 présentent un excellent accord avec les résultats rapportés par Ali et al. [\[119\]](#) pour les pérovskites doubles K_2AgAsX_6 , ainsi que par Zanib et al. [\[120\]](#) et Ayyaz et al. [\[129\]](#) pour les systèmes $\text{Rb}_2\text{TlSbX}_6$, confirmant ainsi la cohérence et la fiabilité des résultats obtenus dans la présente étude.

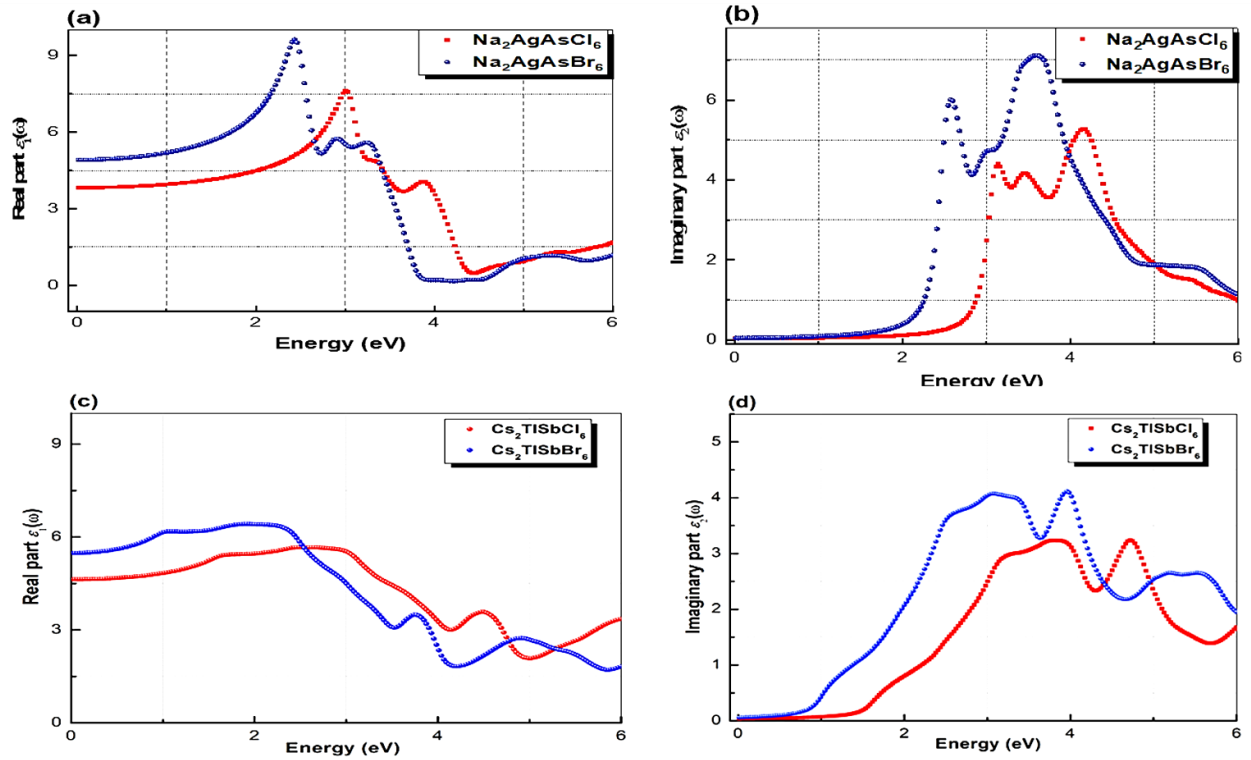


Figure III.A.9. Spectres des parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), calculés à l'aide de l'approximation *n*KTB-mBJ.

Le coefficient d'absorption quantifie la capacité intrinsèque d'un matériau à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée, constituant ainsi un paramètre essentiel pour l'évaluation de son efficacité optique. Comme illustré en Figure III.A.10-(a,b), le coefficient d'absorption (α) reste nul en dessous des seuils d'absorption respectifs : $E_0 \leq 1.3$ eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, $E_0 \leq 2.1$ eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, $E_0 \leq 0.93$ eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$ et $E_0 \leq 1.56$ eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$, traduisant une transparence notable dans les domaines infrarouge et proche visible.

Au-delà de ces seuils, α augmente rapidement avec l'énergie photonique, atteignant des maxima situés à environ 3.15 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, 2.6 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, 3.2 eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et 3.4 eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, correspondant à la région du visible du spectre solaire. Par ailleurs, une absorption marquée est observée dans l'ultraviolet, avec des pics prononcés à 4.3 eV ($\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$), 3.8 eV ($\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$), 4.0 eV ($\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$) et 4.2 eV ($\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$). Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés pour d'autres pérovskites doubles [120,129], confirmant la robustesse de l'approche utilisée.

L'absorption élevée dans le domaine visible des composés $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ souligne leur fort potentiel en tant que couches absorbantes dans les cellules solaires, favorisant une meilleure captation du rayonnement solaire et une amélioration de l'efficacité photonique des dispositifs photovoltaïques. Ces propriétés renforcent leur intérêt comme candidats prometteurs pour les cellules solaires de nouvelle génération [168].

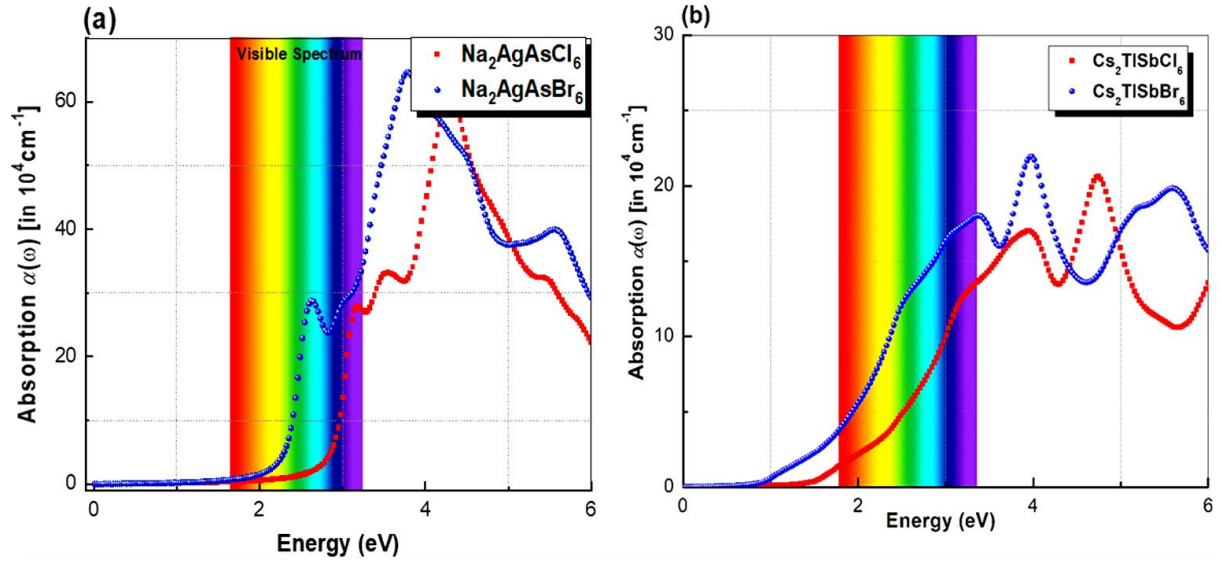


Figure III.A.10. Spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des doubles pérovskites (a) $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et (b) $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

La Figure III.A.11-(a-d) présente les spectres de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour les pérovskites doubles halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), en fonction de l'énergie des photons incidents. L'indice de réfraction $n(\omega)$ constitue un paramètre clé pour la conception et l'optimisation des dispositifs photovoltaïques, car il gouverne la propagation et le confinement de la lumière dans le matériau.

Comme illustré en Figure III.A.11-(a,b), $n(\omega)$ atteint des maxima à environ 3.0 eV, 2.45 eV, 3.0 eV et 2.85 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, respectivement, dans le domaine visible, traduisant une interaction efficace avec le spectre solaire. L'indice de réfraction statique $n(0)$, correspondant à la limite de fréquence nulle, est estimé à 1.95 pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, 2.20 pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, 2.15 pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et 2.34 pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, comme détaillé dans le Tableau III.A.3. Ces valeurs confirment le potentiel de

ces matériaux pour des applications optoélectroniques, notamment dans la modulation et le guidage de la lumière.

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ apporte des informations complémentaires sur les propriétés d'absorption optique. Les Figures III.A.11-(c,d) montrent que les pics de $k(\omega)$ pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$ apparaissent à 3,49 eV et 4,28 eV, tandis que pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ ils s'étendent de 2.62 eV à 3.76 eV. Pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$, les maxima se situent entre 3.5 eV et 4.6 eV, alors que pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$ ils se concentrent dans la gamme 3.0 eV à 4.3 eV. Ces résultats confirment la capacité de ces pérovskites doubles à absorber efficacement la lumière dans des régions énergétiques critiques, renforçant leur pertinence pour des applications photovoltaïques à haut rendement.

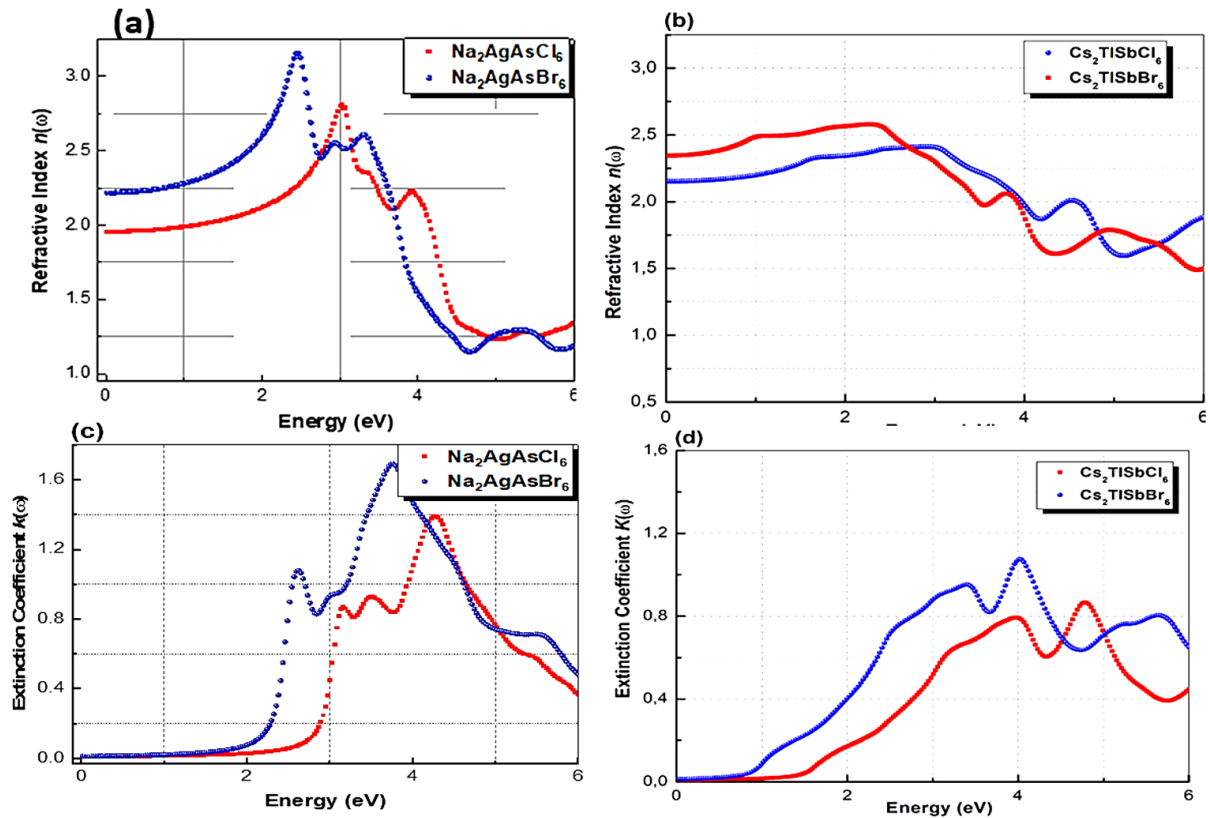


Figure III.A.11. Spectres de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Le coefficient de réflexion $R(\omega)$ constitue un paramètre optique essentiel décrivant la réponse spectrale d'un matériau soumis à une irradiation lumineuse. Comme illustré en Figure III.A.12-(a,b), $R(\omega)$ augmente avec l'énergie photonique et présente des maxima dans les

domaines suivants : 2,9–4,4 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$, 2,3–3,9 eV pour $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$, 3,0–4,5 eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et 2,0–4,3 eV pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, couvrant ainsi les régions du visible et du proche ultraviolet.

Au-delà de ces intervalles, $R(\omega)$ diminue rapidement à haute énergie, traduisant une absorption accrue du rayonnement incident. Les faibles valeurs de réflectivité, toujours inférieures à 0,35, indiquent une forte capacité d'absorption dans le domaine visible. Ces caractéristiques confirment que les pérovskites sans plomb de type $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ constituent des candidats prometteurs pour des applications photovoltaïques à haute efficacité et à faible coût.

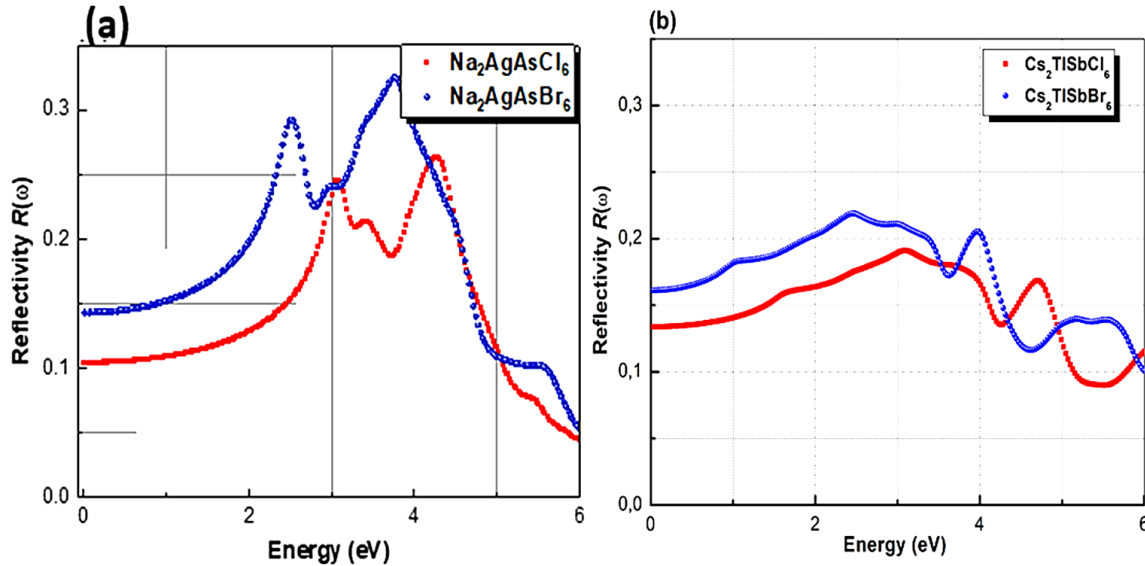


Figure III.A.12. Coefficient de réflexion $R(\omega)$ des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

III.A.6. Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques (TE) des matériaux représentent un enjeu majeur dans le développement de technologies avancées, particulièrement pour la conversion énergétique et la récupération de la chaleur résiduelle. Ces propriétés déterminent la capacité intrinsèque d'un matériau à convertir efficacement un gradient thermique en énergie électrique, offrant une voie prometteuse vers des solutions énergétiques durables et respectueuses de l'environnement [169-171].

Le facteur de mérite thermoélectrique, noté ZT , constitue une grandeur clé quantifiant l'efficacité globale de conversion d'un matériau. Il intègre le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ) et la température absolue (T), selon la relation suivante :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{III.A.9})$$

où un ZT élevé indique une performance thermoélectrique supérieure.

Dans cette étude, nous avons examiné les coefficients thermoélectriques des pérovskites doubles $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl, Br}$) en fonction de la température, sur une plage allant de 0 à 1000 K. Nous avons également analysé ceux de $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl, Br}$) en fonction des potentiels chimiques à différentes températures. Ces calculs ont été effectués en appliquant la théorie semi-classique de Boltzmann via le code BoltzTraP. Les résultats détaillés sont présentés aux [Figures III.A.12](#), [III.A.13](#), [III.A.15](#) et [III.A.16](#).

Le coefficient de Seebeck (S) joue un rôle fondamental dans l'analyse des propriétés thermoélectriques, en particulier en raison de sa corrélation étroite avec la densité d'états (DOS) à proximité du maximum de la bande de valence (VBM) et du minimum de la bande de conduction (CBM). Cette relation complexe établit que S est directement influencé par la DOS : une densité d'états élevée près du VBM est caractéristique d'un matériau de type p, tandis qu'une augmentation significative de la DOS près du CBM indique un comportement de type n. Dans notre étude des propriétés électroniques (cf. [Figures III.A.5](#)), nous avons observé une élévation marquée et cohérente de la DOS près de la VBM pour les deux pérovskites doubles, ce qui conduit à conclure de manière catégorique que la pérovskite double $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ manifeste un comportement thermoélectrique de type p bien défini. La compréhension approfondie de l'interaction entre le coefficient de Seebeck et la densité d'états fournit des informations essentielles pour orienter l'optimisation des performances thermoélectriques de ces matériaux.

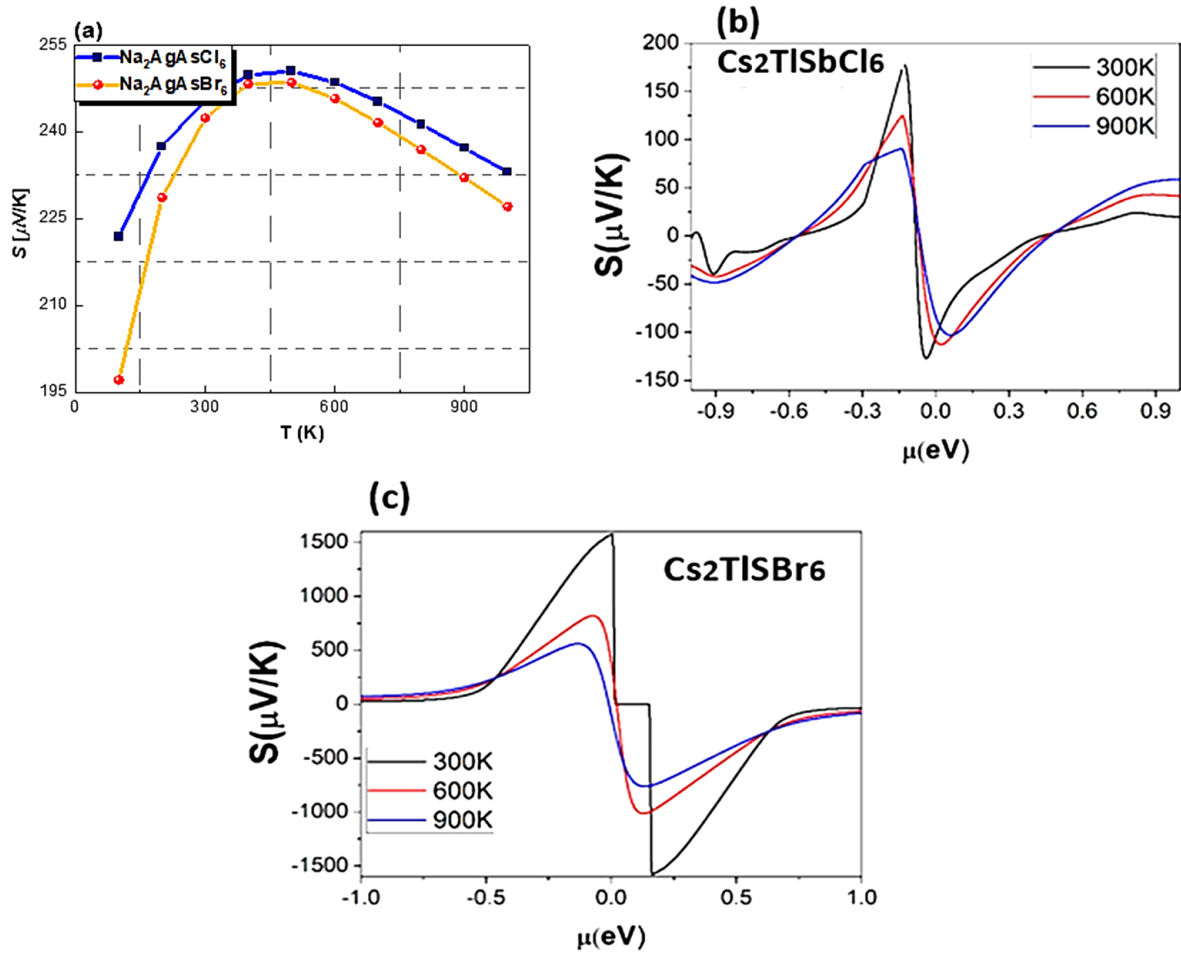


Figure III.A.13. Variation du coefficient de Seebeck (S) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.

Le coefficient de Seebeck, présenté en Figure III.A.13-(a) pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), montre une augmentation progressive avec la température, passant respectivement de 222 $\mu\text{V/K}$ et 196 $\mu\text{V/K}$ à 0 K à 250 $\mu\text{V/K}$ et 248 $\mu\text{V/K}$ à 500 K. Cette tendance traduit une contribution croissante des porteurs de charge à mesure que la température s'élève, suivie d'une diminution graduelle de S à des températures plus élevées. On observe que, pour des potentiels chimiques (μ) compris entre -0,15 eV et +0,15 eV, le coefficient de Seebeck présente des pics maximaux [Figure III.A.13-(b et c)], indiquant que les composés $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques dans cette plage. Au-delà de ces valeurs, S s'annule. Selon les résultats obtenus pour $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), à 300 K, les valeurs du coefficient de Seebeck sont supérieures à celles obtenues à 600 K et 900 K. Lorsque la température T diminue, la valeur absolue $|S|$ augmente ; en revanche, pour des

potentiels chimiques μ plus éloignés de la zone interdite, $|S|$ croît avec T , en raison du fait que la concentration de dopage varie avec la température pour un μ constant. Près de $\mu = 0$ eV, le coefficient de Seebeck $|S|$ atteint ses valeurs maximales, tandis que, lors du dopage de part et d'autre de cette valeur, $|S|$ diminue fortement jusqu'à s'annuler. Cette évolution reflète une relation inverse entre $|S|$ et la concentration en porteurs.

Nos résultats pour S s'alignent étroitement avec les données rapportées pour les matériaux analogues [120,129], renforçant ainsi la validité de notre approche et la pertinence des pérovskites doubles étudiées pour des applications thermoélectriques avancées.

Comme illustré en Figure III.A.14-(a), nous observons une augmentation linéaire significative de la conductivité électrique normalisée par le temps de relaxation (σ/τ) avec l'élévation de la température pour les deux composés pérovskites étudiés. À 300 K, la conductivité atteint environ $1.6 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$, tandis qu'à 900 K, elle s'élève à près de $8,9 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$, traduisant une amélioration substantielle du transport électronique avec la température. Une différence subtile mais notable entre $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ et $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$ est également mise en évidence, attribuable aux différences de taille atomique des halogènes : le rayon atomique plus important du brome (Br) dans $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ facilite un transport de charge plus efficace que celui du chlore (Cl).

Par ailleurs, comme l'illustrent les Figures III.A.14-(c) et III.A.14-(e), un matériau destiné aux applications thermoélectriques doit présenter une conductivité électrique élevée afin de limiter les pertes énergétiques associées à l'effet Joule. Dans le cas d'un dopage de type n , le potentiel chimique (μ) se déplace vers la bande de conduction, favorisant ainsi l'augmentation de la concentration des porteurs de charge.

Les résultats obtenus montrent qu'aucune variation significative de la conductivité électrique réduite $\sigma/\tau n$ est observée avec la température. En revanche, σ/τ augmente avec la concentration des porteurs, ce qui explique l'amélioration de la conductivité électrique à haute température, en raison de l'augmentation du nombre de porteurs disponibles pour le transport électronique.

Les Figures III.A.14-(c) et III.A.14-(e) indiquent également que, dans les régions de type p et de type n , la conductivité électrique atteint ses valeurs maximales pour des potentiels

chimiques compris entre 0 et 2 eV. Pour les composés $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), les concentrations de porteurs de type *n* conduisent à des valeurs de conductivité électrique plus élevées, tandis que les régions de type *p* présentent des conductivités relativement plus faibles.

En outre, les résultats montrent que la température exerce une influence limitée sur la conductivité électrique de ces composés. En revanche, l'application d'une pression externe entraîne une augmentation notable de la conductivité électrique, mettant en évidence l'effet favorable de la compression sur le transport des charges électroniques dans ces matériaux.

Les Figures III.A.14-(b, e, f) montrent une augmentation quasi linéaire de la conductivité thermique électronique normalisée (κ_e/τ) avec la température pour les composés $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, κ_e/τ atteint environ $4.07 \times 10^{13} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 300 K et $5.6 \times 10^{13} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 900 K. Dans $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$, κ_e/τ s'annule dans les intervalles $\mu \in [-0.2 ; 0.2] \text{ eV}$ (Cl) et $\mu \in [-0.8 ; 0.8] \text{ eV}$ (Br), suggérant une amélioration des performances thermoélectriques dans ces régions. À 300 K, les valeurs maximales de κ_e/τ sous dopage *n* atteignent respectivement 0.5×10^{12} et $2 \times 10^{12} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$. Ces résultats confirment le fort potentiel thermoélectrique de ces doubles pérovskites, notamment pour les applications à haute température.

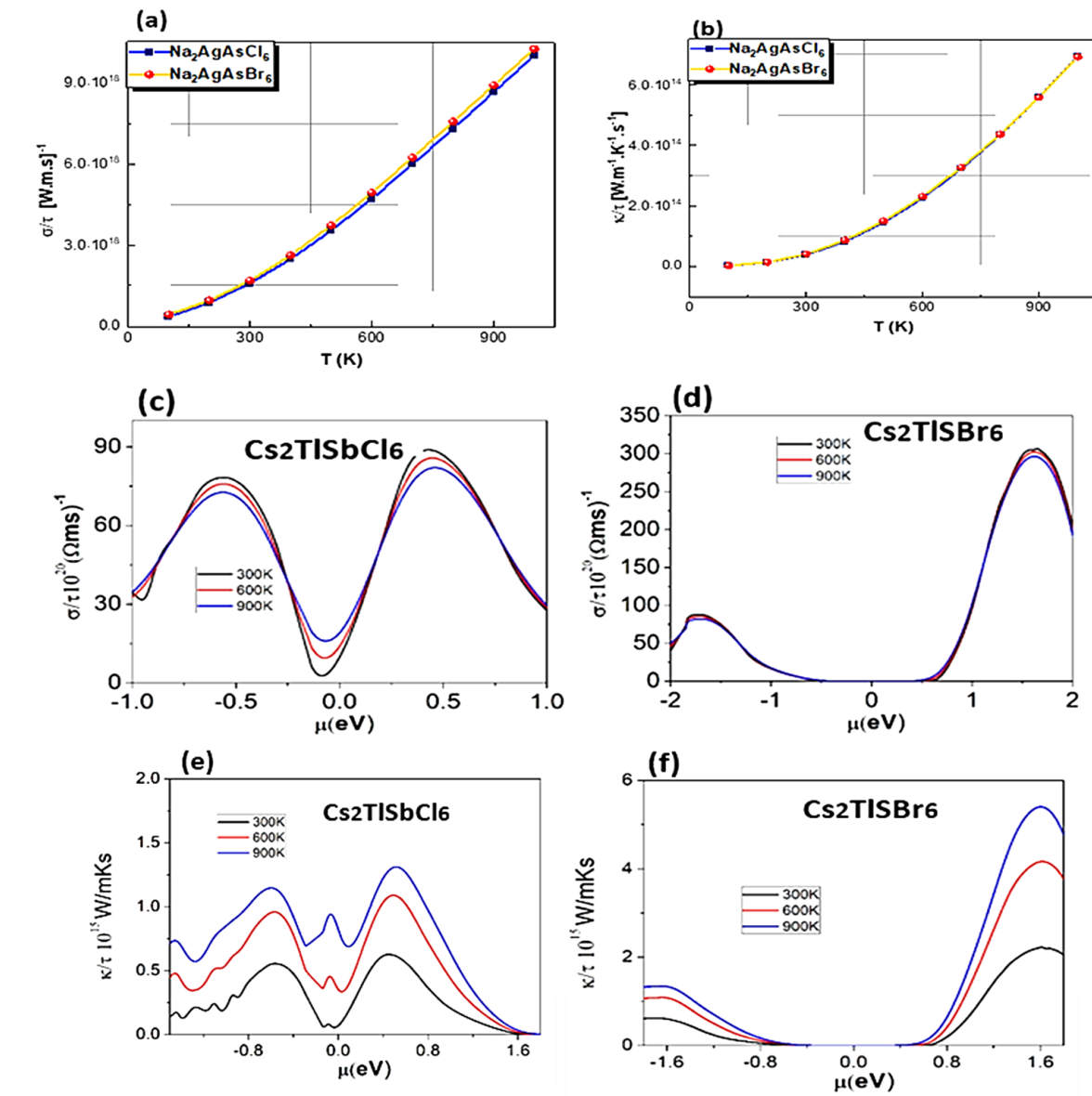


Figure III.A.14. Variation des conductivités électrique (σ/τ) et thermique électronique (κ_e/τ) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.

Le facteur de puissance thermoélectrique $PF = S^2\sigma/\tau$, indicateur clé des performances thermoélectriques, augmente significativement avec la température. Comme le montre la Figure III.A.15-(a), le PF évolue quasi linéairement, atteignant des valeurs élevées entre 300 et 900 K. Les Figures III.A.15-(b, c) révèlent également une forte dépendance du PF au potentiel chimique et au temps de relaxation τ . Pour $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), les valeurs de PF augmentent avec la température et présentent un optimum sous dopage de type n, attribué

à la forte densité d'états près du niveau de Fermi. À 300 K et sous 0 GPa, les valeurs maximales de PF atteignent respectivement 0.33×10^{12} et $0.78 \times 10^{12} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$, confirmant leur fort potentiel thermoélectrique.

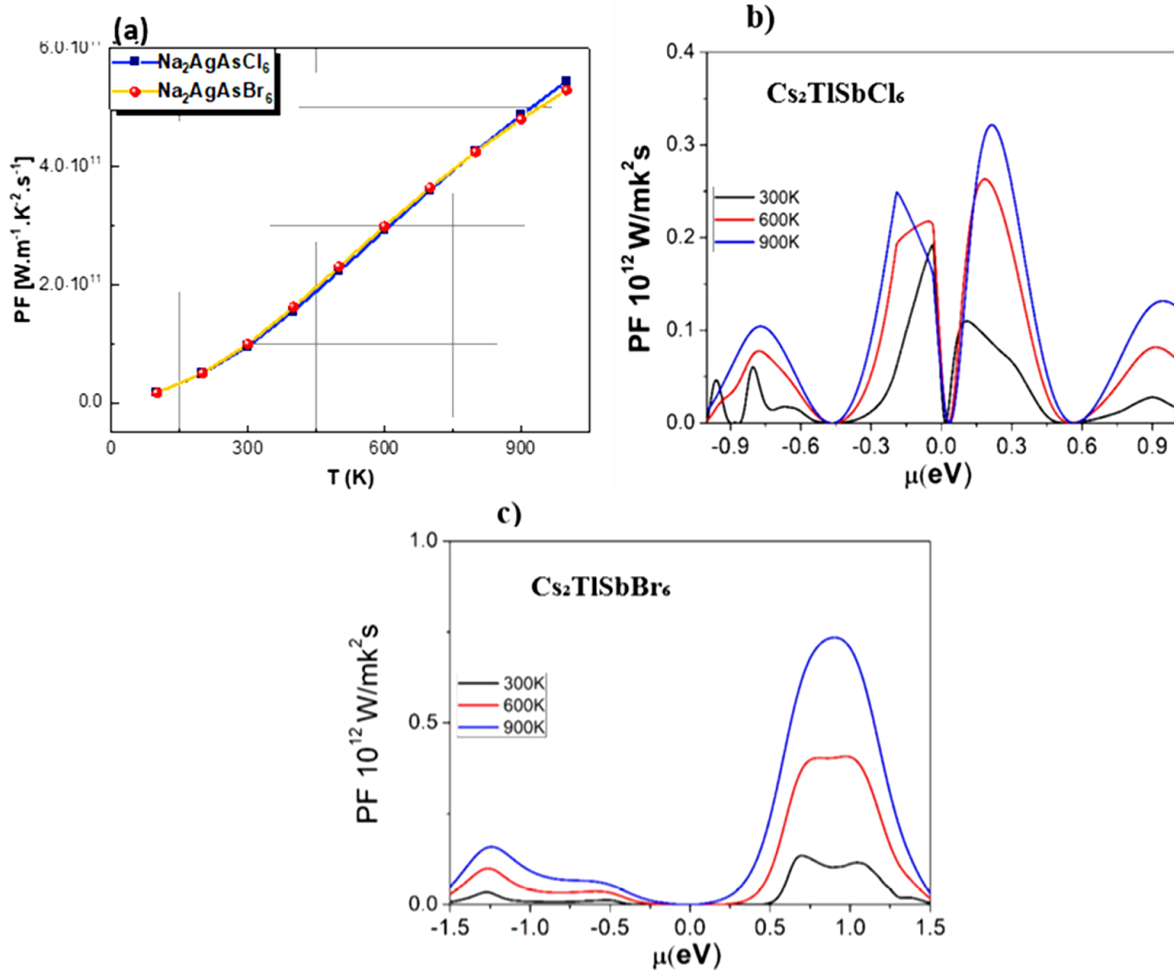


Figure III.A.15. Variation du facteur de puissance thermoélectrique (PF) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.

La Figure III.A.16-(a) met en évidence une augmentation progressive de la figure de mérite thermoélectrique ZT avec la température pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), atteignant une valeur maximale d'environ 0.78 à 700 K. À 100 K, les valeurs initiales de ZT sont respectivement de 0.70 et 0.65 pour les composés chloré et bromé. Ces résultats concordent étroitement avec ceux rapportés pour les doubles pérovskites halogénées analogues $\text{Na}_2\text{CuMCl}_6$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$), validant ainsi la fiabilité de nos calculs. Par ailleurs, les Figures III.A.16-(b, c) montrent que ZT_e augmente avec la température sous dopage de type n,

atteignant environ 0.75 à 900 K pour $\text{Cs}_2\text{TlSbBr}_6$ et 0.5 pour $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$. La diminution de ZT_e au-delà de certaines valeurs du potentiel chimique ($\mu > 0.2$ eV et $\mu > 1$ eV) est attribuée à l'augmentation de la conductivité thermique accompagnée d'une réduction de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck.

Ces résultats thermoélectriques mettent en évidence le fort potentiel des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) pour les applications thermoélectriques, en particulier dans le développement de générateurs thermoélectriques à haut rendement [172–174].

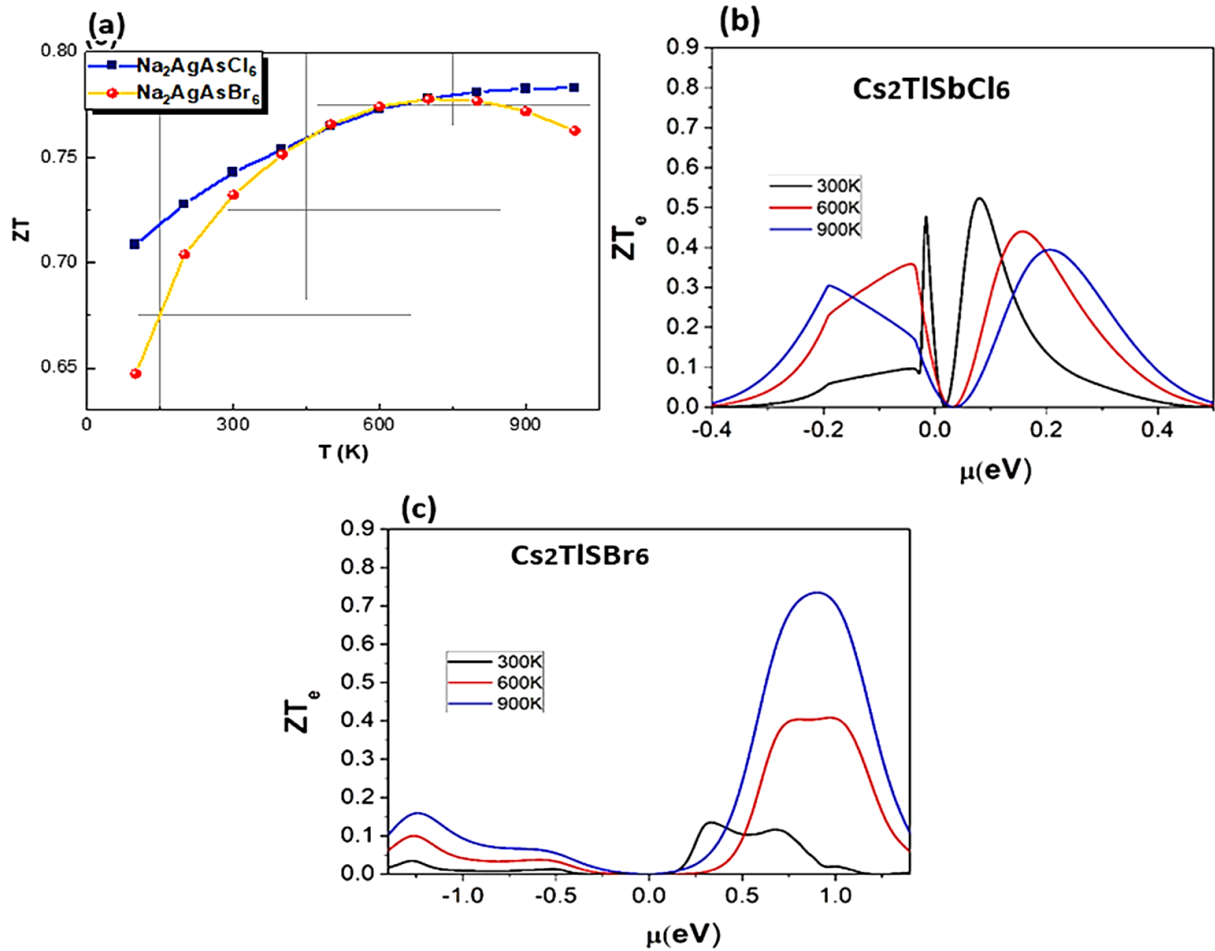


Figure III.A.16. Variation de la figure de mérite thermoélectrique (ZT) des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en fonction de la température et du potentiel chimique.

III.A.7. Conclusion

Une étude approfondie des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) a été menée à l'aide de l'approximation avancée du potentiel d'échange-corrélation KTB-mBJ, combinée à la GGA. Les calculs d'optimisation de l'énergie totale confirment la stabilité thermodynamique de ces composés dans une phase non magnétique. Par ailleurs, les paramètres structuraux obtenus avec le schéma PBE-sol présentent une excellente concordance avec les données expérimentales et théoriques disponibles, validant ainsi la fiabilité de l'approche adoptée. Nos résultats montrent que $\text{Na}_2\text{AgAsCl}_6$ et $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ possèdent des bandes interdites indirectes de 2.00 eV et 1.29 eV, respectivement, tandis que $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ présente des gaps directs de 1.55 eV ($X = \text{Cl}$) et 0.92 eV ($X = \text{Br}$). Les spectres d'absorption couvrent principalement les régions visible et ultraviolette, ce qui confère à ces matériaux un intérêt majeur pour les applications optoélectroniques. Les performances thermoélectriques ont été évaluées à travers la figure de mérite ZT , le facteur de puissance PF , le coefficient de Seebeck, ainsi que les conductivités électrique et thermique. L'ensemble de ces propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques met en évidence le fort potentiel de $\text{Cs}_2\text{TlSbCl}_6$ et $\text{Na}_2\text{AgAsBr}_6$ comme matériaux absorbants pour les cellules solaires à pérovskite de nouvelle génération et pour les dispositifs thermoélectriques avancés.

**PARTIE B : EFFET DES
CONTRAINTES MECANIQUES
SUR LA DOUBLE PEROVSKITE
 $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$**

III.B.1. Introduction

Dans cette partie, nous étudions l'effet des contraintes mécaniques sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de la double pérovskite sans plomb $K_2InGaCl_6$, un matériau suscitant un intérêt croissant grâce à sa grande stabilité sous conditions ambiantes. Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin de décrire avec précision les propriétés physiques de cette double pérovskite halogénée. Cette étude vise principalement à analyser l'effet de la contrainte mécanique sur la modulation de la bande interdite et des propriétés optoélectroniques de $K_2InGaCl_6$, en vue d'optimiser ses performances pour des applications avancées en conversion et en stockage de l'énergie solaire.

III.B.2. Méthodes

Dans cette étude, les calculs *ab initio* ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW à plein potentiel, telle qu'implémentée dans le code WIEN2k, afin d'examiner les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de la double pérovskite halogénée $K_2InGaCl_6$. L'optimisation structurale a été effectuée à l'aide du fonctionnel PBE-sol, tandis que les propriétés électroniques et optiques ont été calculées avec le potentiel Becke–Johnson modifié nKTb-mBJ, reconnu pour sa meilleure précision dans l'estimation des bandes interdites.

$K_2InGaCl_6$ cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), représentée à l'aide du logiciel VESTA (Figure III.B.1). Les positions atomiques sont définies comme suit : K en site 8c (0.25, 0.25, 0.25), In en 4a (0, 0, 0), Ga en 4b (0.5, 0.5, 0.5) et Cl en 24e (x , 0, 0).

Les paramètres numériques adoptés incluent des rayons muffin-tin R_{MT} de 2.5, 2.0, 1.9 et 1.8 a.u. pour K, In, Ga et Cl, respectivement. Les calculs ont été réalisés avec une énergie de coupure de 6.0 Ry, $l_{max} = 10$, $G_{max} = 14$ (a.u.)⁻¹, $K_{max} = 8/R_{MT}$, ainsi qu'un maillage de points-k $10 \times 10 \times 10$. Le critère de convergence de l'énergie totale a été fixé à 10^{-4} Ry.

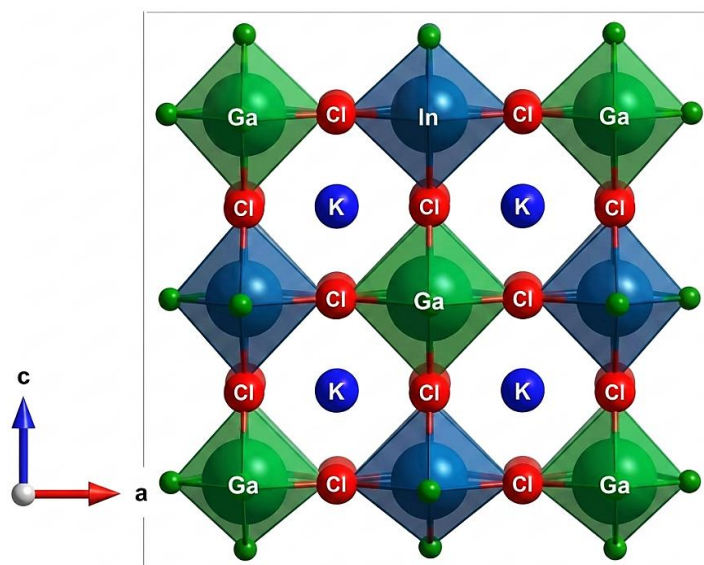


Figure III.B.1. Structure cristalline optimisée de la double pérovskite halogénée $K_2InGaCl_6$ dans la phase cubique $Fm\bar{3}m$.

III.B.3. Propriétés structurales et stabilité

La [Figure III.B.1](#) présente la structure cristalline optimisée de la double pérovskite $K_2InGaCl_6$, qui adopte une symétrie cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225). Dans cette architecture, les cations K occupent les sites A, tandis que les cations In et Ga se répartissent sur les sites B, coordonnés par les anions Cl formant des octaèdres $[BCl_6]$, caractéristiques des pérovskites ordonnées.

Afin d'évaluer la stabilité structurale, la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille a été étudiée. Les paramètres internes ont été relaxés avant une optimisation complète basée sur la minimisation de l'énergie totale. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la méthode FP-LAPW, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

Les constantes de réseau ont été déterminées en ajustant les données calculées à l'équation d'état de Birch–Murnaghan, donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\}, \quad (III.B.1)$$

où B_0 représente le module de compressibilité à l'équilibre et B'_0 sa dérivée par rapport à la pression. Cette approche permet de déterminer avec précision les paramètres structuraux optimaux et d'identifier la configuration la plus stable énergétiquement du système.

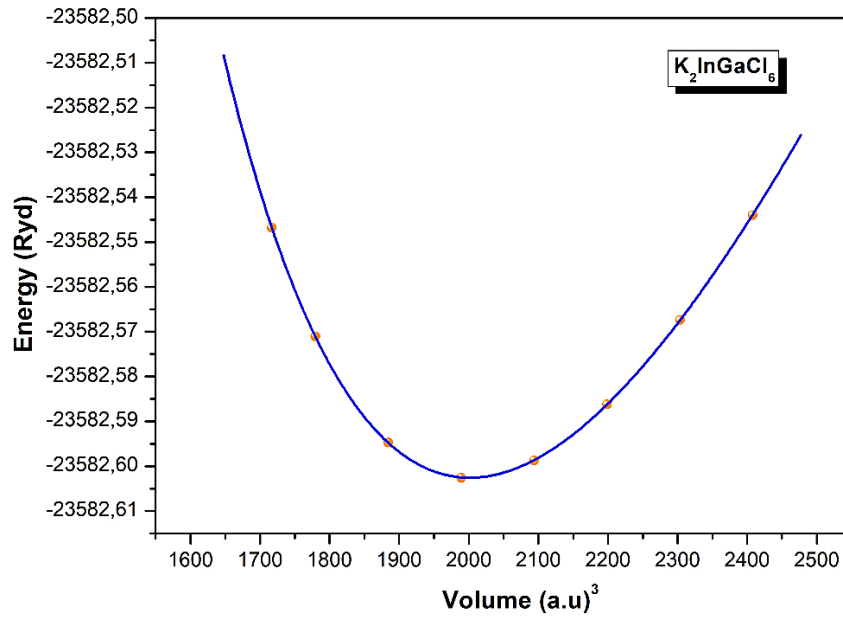


Figure III.B.2. Variation de l'énergie totale de $K_2InGaCl_6$ en fonction du volume.

La constante de réseau optimisée de $K_2InGaCl_6$ est de 10.38 Å. L'ensemble des paramètres structuraux obtenus est regroupé de manière détaillée dans le [Tableau III.B.1](#), déduit à partir des courbes d'énergie totale en fonction du volume présentées à la [Figure III.B.2](#). Ces résultats montrent une excellente concordance avec les données expérimentales et théoriques rapportées pour d'autres doubles pérovskites [175–179], confirmant ainsi la fiabilité et la robustesse de la méthodologie de calcul adoptée.

Tableau III.B.1. Paramètres structuraux, énergie de formation, facteur de tolérance et facteur octaédrique de la double pérovskite halogénée $K_2InGaCl_6$.

Contraint	a_0 (Å)	B'	B (GPa)	E_{min} (Ryd)	ΔE_f (Ry)	T_f	μ
0%	10.38	4.45	131.290	-59070.317999	-2.410	0.97	0.62
2% (7.88 GPa)	10.58						
4% (15.75 GPa)	10.79						
6% (23.63 GPa)	11.00						
8% (31.51 GPa)	11.23						

La stabilité thermodynamique constitue un critère fondamental dans l'étude des matériaux pérovskites, car elle conditionne leur faisabilité de synthèse ainsi que leur durabilité en conditions d'utilisation. Elle assure également l'intégrité structurale du matériau au cours des procédés de fabrication et des applications fonctionnelles. Ainsi, une pérovskite est généralement considérée comme thermodynamiquement stable lorsque son énergie de formation est négative et que son énergie de décomposition reste positive pour l'ensemble des voies de décomposition possibles.

Nous avons calculé les énergies de formation ΔE_f de la double pérovskite $K_2InGaCl_6$ à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta E_f = E_{K_2InGaCl_6}^{system} - (2E_K^{bulk} + E_{In}^{bulk} + E_{Ga}^{bulk} + 6E_{Cl}^{bulk}) \quad (III.10)$$

où $E_{K_2InGaCl_6}^{system}$ désigne l'énergie totale du composé optimisé, et $E_K^{bulk}, E_{In}^{bulk}, E_{Ga}^{bulk}, E_{Cl}^{bulk}$ représentent les énergies des éléments constitutifs dans leurs états de référence.

Comme indiqué dans le [Tableau III.B.1](#), les valeurs obtenues de ΔE_f sont négatives, confirmant la stabilité thermodynamique intrinsèque de $K_2InGaCl_6$ ainsi que sa faisabilité expérimentale.

Par ailleurs, la stabilité structurale des composés a été vérifiée à travers le calcul des facteurs octaédriques u et de tolérance T_f , définis respectivement par les relations :

$$T_f = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_n + r_X)} \quad (\text{III.11})$$

$$u = \frac{r_n}{r_X} \quad (\text{III.12})$$

Où r_A , r_B et r_X désignent les rayons ioniques des ions A, B et X, respectivement, et $r_n = \frac{r_B + r_X}{2}$

Selon la littérature, un facteur de tolérance T_f proche de 1 et un facteur octaédrique μ compris entre 0,425 et 0,855 garantissent la formation stable des structures de double pérovskite dans leur phase idéale. Les valeurs obtenues pour $K_2InGaCl_6$, présentées au [Tableau III.B.1](#) confirment la stabilité de ce composé dans la phase cubique.

En complément, les constantes élastiques C_{ij} ont été calculées afin d'évaluer les propriétés mécaniques essentielles à la robustesse des matériaux solides, conformément aux critères de stabilité mécanique de Born, exprimés par les inégalités suivantes pour un cristal cubique :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0, \quad (\text{III.13})$$

Les constantes élastiques obtenues, présentées dans le [Tableau III.B.2](#), satisfont l'ensemble des critères de stabilité mécanique, confirmant ainsi la robustesse structurale des matériaux étudiés.

Tableau III.B.2. Calcul des constantes d'élasticité pour les pérovskites halogénées $K_2InGaCl_6$.

Perovskites	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
$K_2InGaCl_6$	135.12	38.19	5.12

III.B.4. Propriétés électroniques

III.B.4.1. Gap énergétique

Les propriétés électroniques des matériaux à double pérovskite jouent un rôle déterminant dans l'évaluation de leurs performances pour les applications énergétiques, en particulier dans les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. Elles permettent notamment de caractériser la nature du gap énergétique et de comprendre la distribution des états électroniques dans le solide.

Les structures de bandes de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ ont été calculées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le potentiel Koller–Tran–Blaha modifié de Becke–Johnson (KTB-mBJ), reconnu pour son amélioration significative de la précision des largeurs de bande interdites, avec un bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Afin d'analyser l'effet de la contrainte mécanique sur les propriétés électroniques, une déformation homogène variant de 0 à 8 % a été appliquée au système. Les résultats relatifs aux structures de bandes sous contrainte sont présentés à la [Figure III.B.3](#).

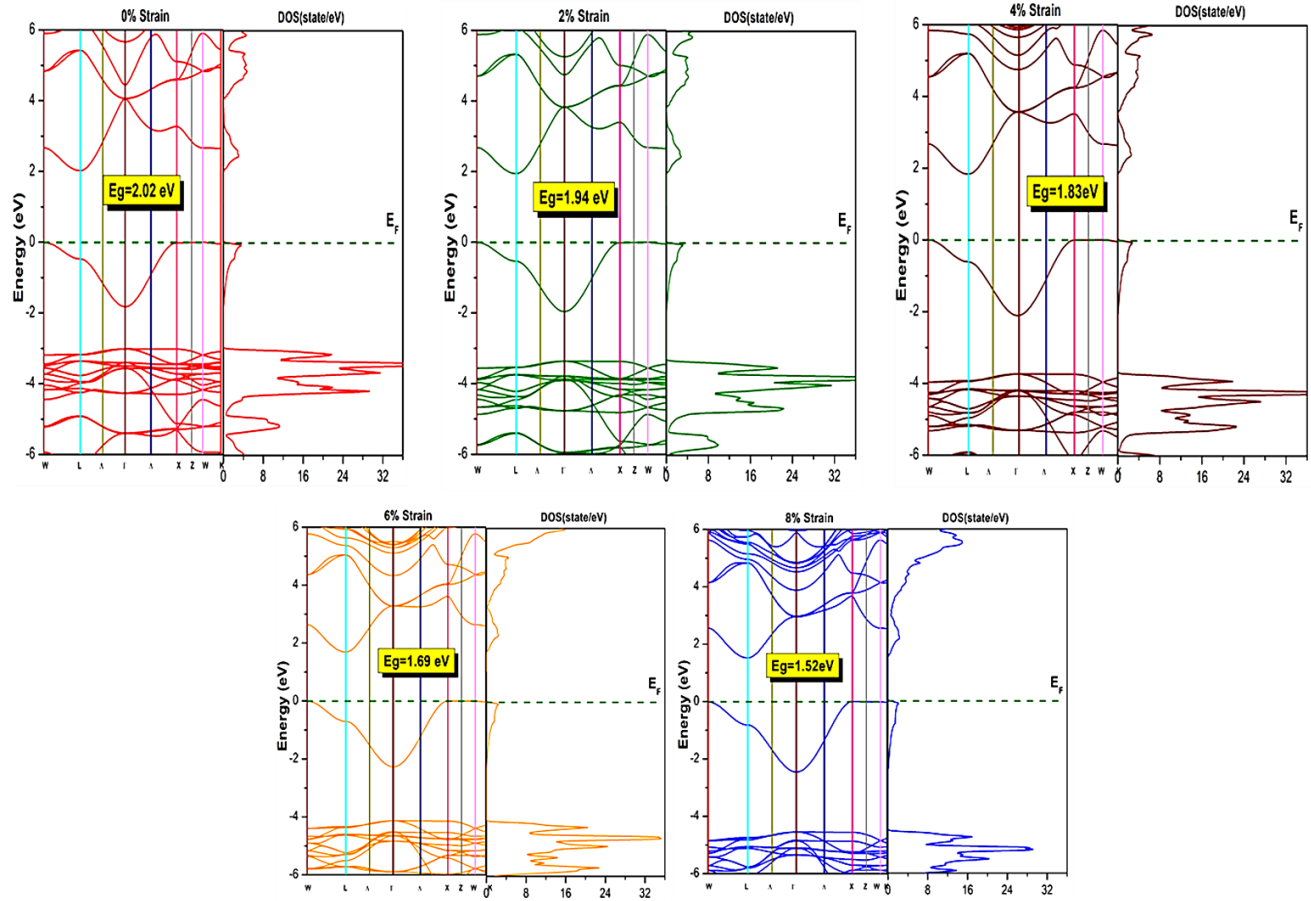


Figure III.B.3. Structures de bandes électroniques de double pérovskite $K_2InGaCl_6$, calculées via nKTb-mBJ sous différentes déformations mécaniques.

Les résultats montrent que $K_2InGaCl_6$ présente un gap énergétique indirect, situé entre les points de haute symétrie X et L de la première zone de Brillouin, pour l'ensemble des contraintes mécaniques appliquées. À l'état non déformé (0 %), le gap est de 2.02 eV, puis diminue à 1.94 eV sous une contrainte de 2 %. Une réduction progressive de E_g est observée avec l'augmentation de la déformation, atteignant une valeur minimale de 1.52 eV sous une contrainte de 8 % (Figure III.B.4).

Cette évolution met en évidence l'effet direct de la déformation mécanique sur la structure électronique, traduisant une modulation efficace du paysage énergétique et un rapprochement du minimum de la bande de conduction vers le niveau de Fermi. Ce comportement a des implications importantes pour les propriétés optoélectroniques et le transport de charge.

En particulier, la configuration sous contrainte compressive, avec $E_g = 1.52\text{eV}$, place le matériau dans la plage optimale pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques, en bon accord avec le domaine d'absorption solaire efficace ($\sim 0.9\text{--}1.6\text{ eV}$) [156,157].

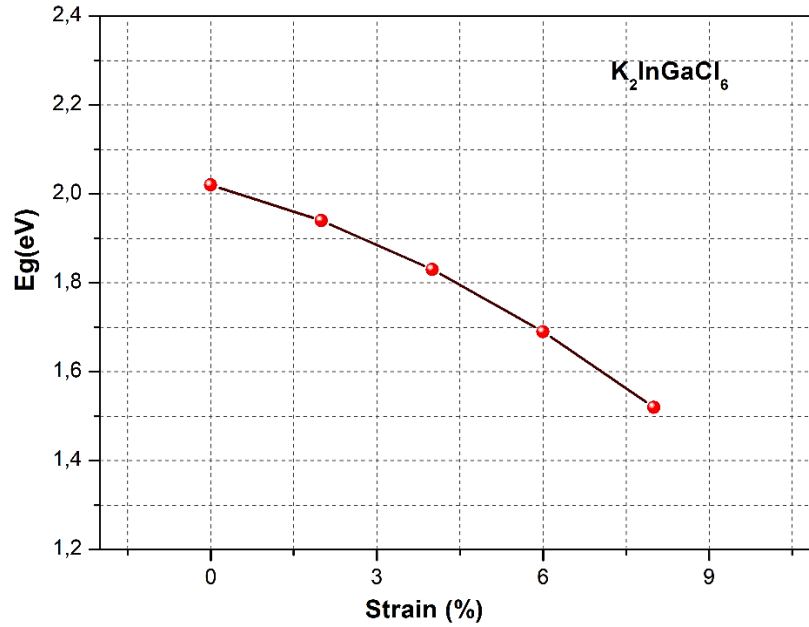


Figure III.B.4. Évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la déformation mécanique dans la double pérovskite $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$.

L'intégration du potentiel KTB-mBJ au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité représente une amélioration notable dans la modélisation des matériaux, permettant une estimation plus précise et fiable des écarts de bande, en bon accord avec les données expérimentales. Le [Tableau III.B.3](#) résume les valeurs du gap énergétique obtenues en fonction des différentes contraintes mécaniques appliquées.

Tableau III.B.3. Énergie de bande interdite calculée de $K_2InGaCl_6$ Sous différences contraintes mécaniques.

Contraint	Gap (eV)
0%	2.02
2%	1.94
4%	1.83
6%	1.69
8%	1.52

Les doubles pérovskites suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optoélectroniques remarquables et de leur adaptabilité à diverses applications technologiques. La synthèse de couches homogènes présentant des caractéristiques structurales et électroniques optimisées constitue un levier essentiel pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques.

La [Figure III.B.5](#) illustre l'architecture du dispositif proposé, dans laquelle $K_2InGaCl_6$ ($E_g = 1.52$ eV) est utilisé comme couche absorbante, assurant une absorption efficace de la lumière et contribuant au développement de cellules solaires à pérovskite (PSC) à haut rendement. Par ailleurs, le FTO est adopté en remplacement de l'oxyde d'indium-étain (ITO), offrant une meilleure compatibilité et de meilleures performances électriques. Enfin, le spiro-OMeTAD est intégré comme couche de transport de trous (HTL) en raison de son alignement énergétique favorable avec la couche absorbante, facilitant ainsi l'extraction et le transport efficaces des porteurs de charge au sein du dispositif.

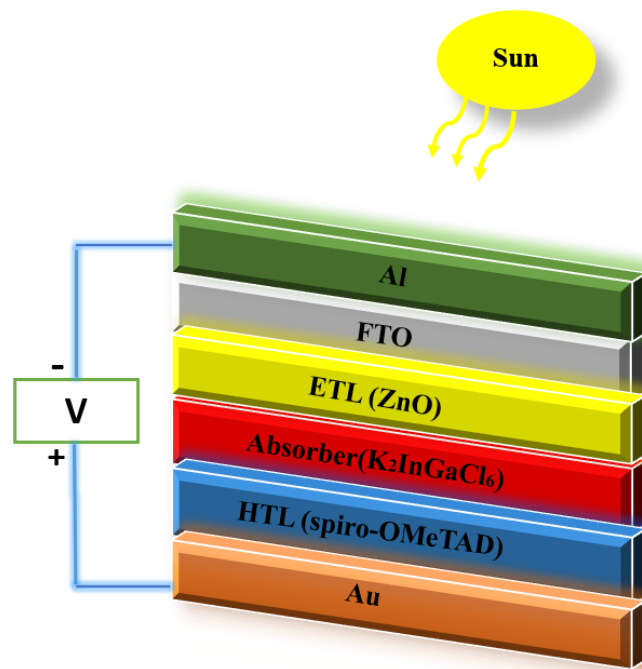


Figure III.B.5. Schéma de l'architecture d'une cellule solaire à pérovskite (PSCs) à base de $K_2InGaCl_6$ comme couche absorbante de lumière (light absorber).

III.B.4.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) constitue un outil fondamental pour analyser l'interaction matière-rayonnement et comprendre les propriétés électroniques intrinsèques des matériaux, en particulier dans le cadre de l'ingénierie des propriétés optiques. Dans cette étude, la densité totale d'états (TDOS) de $K_2InGaCl_6$ a été calculée sous différentes déformations mécaniques (0 % à 8 %) et corrélée aux structures de bandes correspondantes, comme illustré à la [Figure III.B.6](#).

La bonne concordance entre la TDOS et les résultats de structure de bandes confirme la cohérence interne des calculs ainsi que la fiabilité des prédictions électroniques obtenues pour ce système sous contrainte mécanique. Les densités partielles d'états (PDOS) détaillent la contribution spécifique des orbitales atomiques aux niveaux d'énergie. Les états d-In, s-Ga, p-In et d-Ga dominent la bande de valence, tandis que les orbitales s-In ainsi que p-In et p-Ga contribuent principalement à la bande de conduction. L'application d'une déformation mécanique (2 % à 8 %), présentée à la [Figure III.B.6](#), montre que la contribution relative de ces états atomiques

reste globalement inchangée, tandis qu'une augmentation notable de l'intensité des états au voisinage du niveau de Fermi est observée. Ce comportement traduit la stabilité électronique du matériau sous contrainte mécanique, sans modification significative de la nature orbitale des bandes.

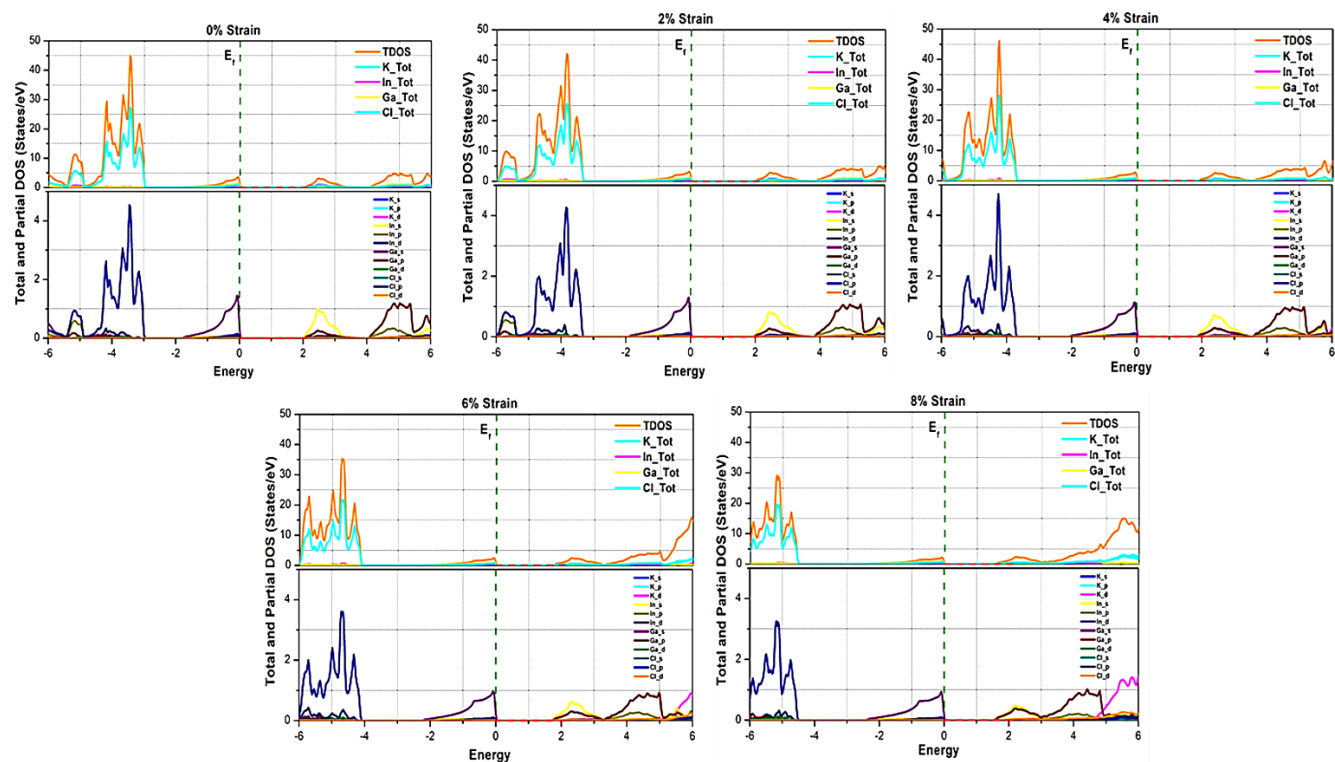


Figure. III.B.6. Densités totales et partielles d'états de double pérovskite $K_2InGaCl_6$ en fonction de la déformation mécanique.

III.B.5. Propriétés optiques

Afin de comprendre la corrélation intrinsèque entre la structure de bandes électronique et le comportement optique, l'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs revêt une importance fondamentale. Les paramètres décrivant l'interaction matière-rayonnement déterminent directement les performances des matériaux dans les applications optoélectroniques avancées.

Dans ce cadre, cette étude porte sur l'analyse détaillée des principales grandeurs optiques, notamment la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ ainsi que la réflectivité $R(\omega)$, afin de caractériser de manière approfondie le comportement optique des matériaux étudiés sous différentes contraintes mécaniques (0 % à 8 %).

La [Figure III.B.7-\(a, b\)](#) présente l'évolution des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, calculées dans le cadre de l'approximation KTB-mBJ sur un domaine d'énergie photonique allant de 0 à 6 eV. Les valeurs statiques $\varepsilon_1(0)$ augmentent progressivement avec la contrainte mécanique, passant de 3.2 (0 %) à 4.14 (8 %), avec des valeurs intermédiaires de 3.44 ; 3.63 et 3.85, comme récapitulé dans le [Tableau III.B.4](#).

Cette évolution est cohérente avec la relation de Penn reliant la constante diélectrique statique au gap énergétique :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.13})$$

où ω_p désigne la fréquence plasma et E_g l'écart de bande. L'augmentation de $\varepsilon_1(0)$ traduit ainsi la diminution du gap sous contrainte, conformément aux résultats électroniques précédemment obtenus.

Par ailleurs, $\varepsilon_1(\omega)$ croît globalement avec l'énergie photonique, suivant la tendance observée sur la [Figure III.B.7-\(a\)](#), ce qui reflète une amélioration de la réponse polarisable du matériau dans le domaine optique.

Les pics initiaux de $\varepsilon_1(\omega)$ apparaissent dans la région visible, entre 2 et 2.6 eV, avec des intensités respectives de 6 ; 6,2 ; 6,8 ; 7,3 et 8,1 pour les contraintes mécaniques de 0 %, 2 %, 4 %, 6 % et 8 %. Cette réponse diélectrique maximale diminue ensuite dans la région ultraviolette (4.5–5.3 eV), où l'on observe des structures associées aux phénomènes de résonance.

Dans tout le domaine étudié (0–6 eV), $\varepsilon_1(\omega)$ reste positive, confirmant le comportement semi-conducteur de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$. L'augmentation notable de $\varepsilon_1(\omega)$ sous une

contrainte de 8 % indique une amélioration de la polarisabilité du matériau, suggérant une optimisation de ses propriétés optiques et un intérêt renforcé pour les applications photovoltaïques.

La [Figure III.B.7-\(b\)](#) montre que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ augmente significativement dès que l'énergie photonique dépasse le gap énergétique de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, traduisant l'activation des transitions électroniques interbandes et l'absorption effective des photons incidents.

$\varepsilon_2(\omega)$ atteint un maximum d'environ 4.5 à 6.2 eV pour l'ensemble des déformations mécaniques considérées (0–8 %). Cette réponse spectrale de la fonction diélectrique imaginaire est directement liée aux transitions électroniques interbandes, gouvernées par la configuration électronique des éléments constitutifs K [Ar] $4s^1$, In [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$, Ga [Ar] $3d^{10}4s^24p^1$ et Cl [Ne] $3s^23p^5$. Les pics observés peuvent être attribués aux transitions entre les états d-In et s-Ga de la bande de valence vers les états p-Ga et s-In de la bande de conduction, en accord avec la PDOS présentée à la [Figure III.B.6](#). L'ensemble des contributions confirme la nature interbande des excitations optiques dans ce matériau.

Par ailleurs, les tendances obtenues pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sous contrainte mécanique sont comparables à celles rapportées pour des composés analogues [\[181,179\]](#), ce qui renforce la validité des résultats. La présence de pics bien définis dans les deux composantes de la fonction diélectrique suggère que $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ présente un fort potentiel pour des applications photovoltaïques.

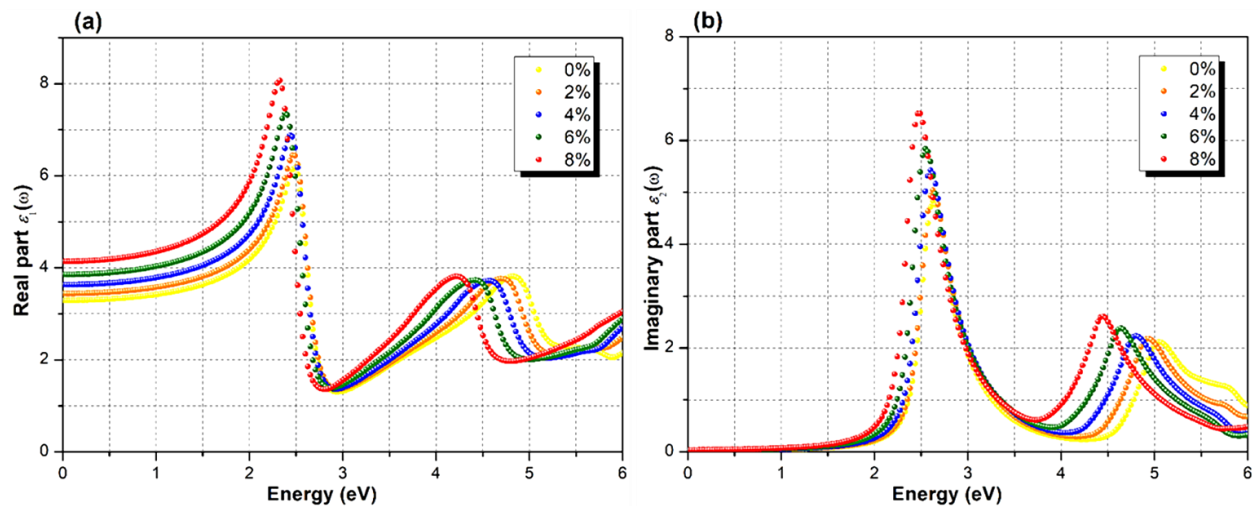


Figure. III.B.7. (a) Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique pour $K_2\text{InGaCl}_6$ sous différentes contraintes mécaniques.

Tableau III.B.4. Valeurs des constantes optiques statiques de la double pérovskite $K_2\text{InGaCl}_6$ sous différentes contraintes mécaniques.

Contraint mécanique	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
0%	3.29	1.81	0.084
2%	3.44	1.85	0.089
4%	3.63	1.90	0.097
6%	3.85	1.86	0.105
8%	4.14	2.02	0.116

Les Figures III.B.8-(a–d) présentent les spectres des coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$, de l'indice de réfraction $n(\omega)$, du coefficient d'extinction $k(\omega)$ et de la réflectivité $R(\omega)$ de la double pérovskite halogénée $K_2\text{InGaCl}_6$, en fonction de l'énergie des photons incidents et sous différentes contraintes mécaniques (0–8 %).

La Figure III.B.8-(a) montre que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ augmente progressivement dans la région visible (2–3 eV), traduisant une forte interaction avec le rayonnement incident. Une augmentation de la contrainte mécanique induit une amélioration notable de l'intensité d'absorption, passant d'environ $19 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à $22 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ entre 0 %

et 8 %, ce qui reflète une modulation efficace de la structure électronique et une meilleure capacité d'absorption sur une large gamme spectrale. La déformation de 8 % présente le pic d'absorption le plus élevé, soulignant l'intérêt de l'ingénierie de contrainte pour optimiser les performances optiques du matériau.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux rapportés dans la littérature [182,183], confirmant la fiabilité et la robustesse de la modélisation employée.

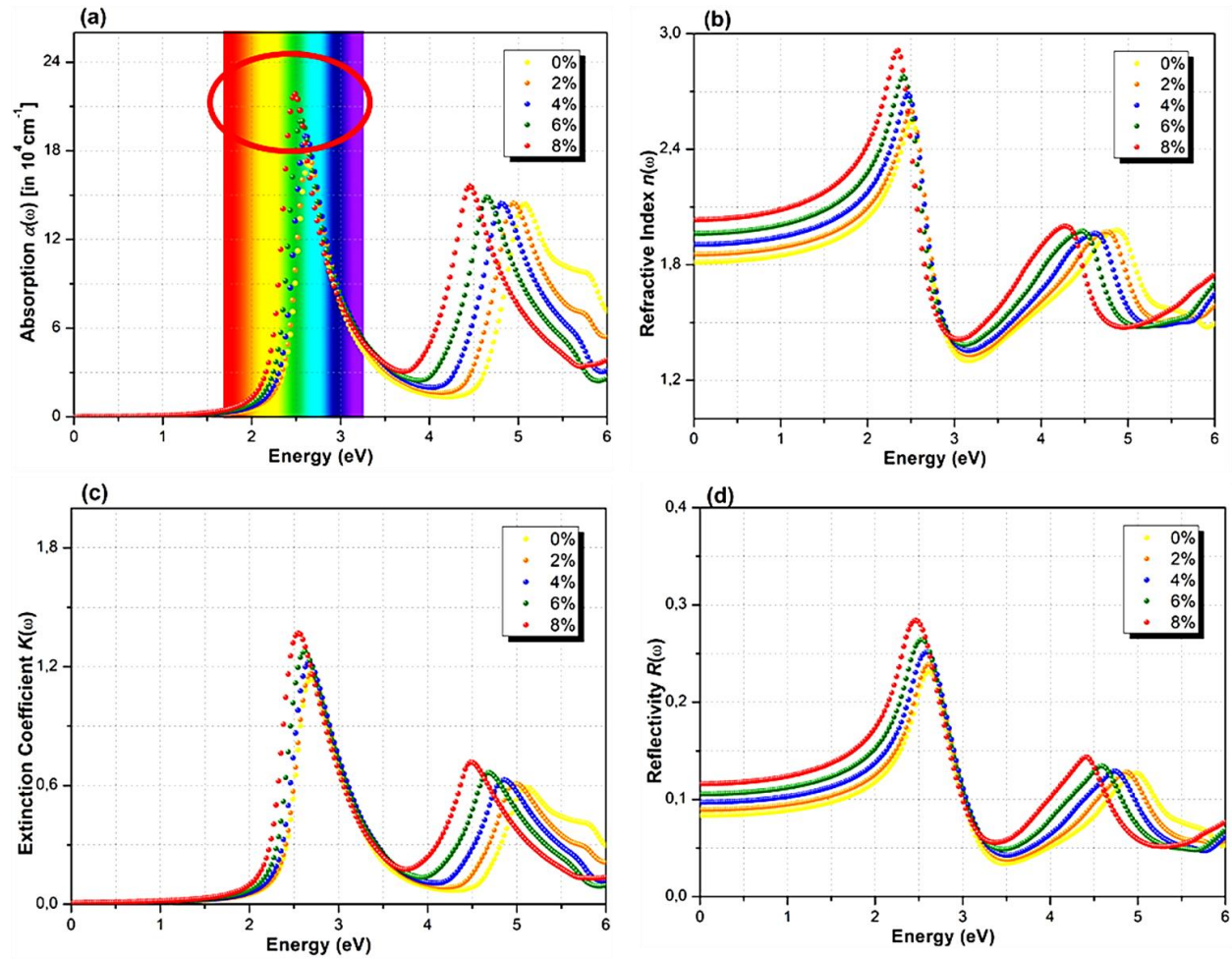


Figure III.B.8. Constantes optiques de la double pérovskite $K_2InGaCl_6$: (a) $\alpha(\omega)$, (b) $n(\omega)$, (c) $k(\omega)$ et (d) $R(\omega)$ sous différentes contraintes mécaniques.

Par ailleurs, la réflectivité $R(\omega)$, paramètre optique essentiel, décrit l'interaction de la lumière avec la surface des matériaux pérovskites. Une augmentation de $R(\omega)$ implique une diminution de la quantité de photons absorbés, ce qui influence directement l'efficacité optoélectronique du matériau.

Les spectres de réflectivité calculés pour $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, présentés à la [Figure III.B.8-\(d\)](#), montrent des valeurs statiques comprises entre 0.23 et 0.27, comme récapitulé dans le [Tableau III.B.4](#), avec un maximum atteignant 0.28. Ces résultats indiquent une interaction optique modérée mais favorable, compatible avec une absorption efficace sous différentes contraintes mécaniques, renforçant ainsi l'intérêt du matériau pour des applications photovoltaïques.

Dans le domaine des cellules solaires, l'indice de réfraction n constitue un paramètre clé pour décrire la propagation de la lumière dans un milieu donné et pour évaluer la transparence optique du matériau. Il renseigne également sur les interactions photon-matière à l'interface, déterminantes pour les processus d'absorption.

Dans ce cadre, $n(\omega)$ est directement relié à la partie réelle de la fonction diélectrique par la relation $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}$, en accord avec la cohérence observée entre les résultats des [Figures III.B.7-\(b\)](#) et [III.B.8-\(b\)](#). Les valeurs de l'indice de réfraction statique obtenues sont respectivement de 1.81 ; 1.85 ; 1.90 ; 1.96 et 2.03 pour des contraintes mécaniques de 0 %, 2 %, 4 %, 6 % et 8 % ([Tableau III.B.4](#)), indiquant une augmentation progressive sous déformation. Ce comportement traduit une amélioration de la réponse optique et une modulation favorable des propriétés de propagation lumineuse dans $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$.

Par ailleurs, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, directement lié à $\varepsilon_2(\omega)$, fournit des informations essentielles sur les mécanismes d'absorption et les transitions électroniques. Les spectres correspondants ([Figure III.B.8-\(c\)](#)) montrent des pics principaux situés dans la région visible autour de 2.6 eV (0 %), 2.5 eV (2 %), 2.45 eV (4 %) et 2.40 eV (6 %), suivis de structures secondaires entre 4.0 et 5.5 eV dans l'ultraviolet.

Dans l'ensemble du domaine énergétique étudié (0–6 eV), $n(\omega)$ et $k(\omega)$ restent significativement supérieurs à 1, confirmant une forte interaction avec le rayonnement incident et

une capacité d'absorption marquée dans les régions visible et UV, ce qui renforce l'intérêt de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ pour les applications photovoltaïques.

III.B.6. Conclusion

Dans cette partie, une étude approfondie de l'effet des contraintes mécaniques sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de la double pérovskite halogénée $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ a été réalisée à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'analyse des propriétés électroniques met en évidence un gap indirect de 2.02 eV à l'état non déformé (0 %), qui diminue progressivement jusqu'à 1.51 eV sous une contrainte de 8 %, traduisant une modulation efficace de la structure électronique par déformation mécanique. Par ailleurs, l'étude des propriétés optiques révèle la présence de pics d'absorption marqués dans les domaines visible et ultraviolet, confirmant une forte interaction avec le rayonnement incident. L'ensemble de ces résultats souligne l'influence significative des contraintes mécaniques sur les propriétés électroniques et optiques de $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, mettant en évidence son potentiel pour des applications optoélectroniques avancées. Cette étude ouvre ainsi la voie à de futures investigations visant à optimiser ce matériau pour des dispositifs de nouvelle génération.



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous utilisons la méthode FP-LAPW, dans le cadre de la DFT et implémentée dans le code WIEN2k, pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des doubles pérovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) et $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, en vue d'applications photovoltaïques.

Dans la première partie de cette étude, nous avons présenté une analyse exhaustive des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de nouveaux composés inorganiques sans plomb à double halogénure de pérovskite, $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), en utilisant les schémas de calcul avancés PBE-sol et nKTB-mBJ au sein de la méthode rigoureuse des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW). Les paramètres structuraux à l'état fondamental ont été optimisés, tandis que la stabilité de ces matériaux a été confirmée par l'évaluation de leur énergie de formation, leurs fréquences phononiques et leurs facteurs de tolérance. L'analyse électronique révèle que $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ présente un caractère de bande interdite indirecte avec des gaps de 2.0 eV (Cl) et 1.29 eV (Br), alors que $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ exhibe un gap direct, avec des valeurs respectives de 1.55 eV (Cl) et 0.92 eV (Br). Par ailleurs, diverses propriétés optiques ont été calculées, incluant les fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 , le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et la réflectivité R , démontrant un spectre d'absorption étendu des longueurs d'onde visibles jusqu'aux ultraviolets. L'étude s'est également étendue à l'évaluation des propriétés de transport électronique coefficient de Seebeck S , conductivité électrique normalisée σ/τ , facteur de puissance PF , conductivité thermique électronique normalisée κ_e/τ et figure de mérite ZT pour $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$, calculés via le code BoltzTraP. Ces résultats positionnent ces matériaux comme candidats exceptionnels pour des applications thermoélectriques avancées.

Dans la seconde partie, nous avons examiné l'effet des contraintes mécaniques sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des doubles pérovskites sans plomb $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$, dans l'optique d'optimiser leur efficacité pour la conversion solaire. Par ailleurs, l'étude des effets de la déformation mécanique sur la double pérovskite $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ a permis de déterminer

l'écart énergétique optimal, dans le but d'améliorer les performances des matériaux à double pérovskite.

Ces résultats soulignent le potentiel substantiel des pérovskites halogénées $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$, et $\text{Cs}_2\text{TlSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) et $\text{K}_2\text{InGaCl}_6$ en tant que couches absorbantes efficaces pour le développement de cellules solaires à pérovskite (PSC) à haute performance, tout en ouvrant des perspectives prometteuses pour des applications thermoélectriques écologiques et durables.

En perspective, ce travail ouvre plusieurs axes de recherche prometteurs, notamment l'exploration des effets de la pression uniaxiale sur les propriétés électriques et optiques, l'étude du dopage pour moduler les performances optoélectroniques et thermoélectriques, ainsi que la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés à base de Césium, bismuth et étain, visant une stabilité accrue et une efficacité photovoltaïque améliorée. Par ailleurs, l'intégration de ces matériaux dans des simulations de cellules solaires via les logiciels Silvaco et SCAPS-1D permettra d'évaluer leur comportement en conditions réelles, consolidant ainsi leur potentiel pour des applications industrielles.

Ce travail contribue substantiellement à la compréhension fondamentale et à l'optimisation des doubles pérovskites, renforçant leur position comme matériaux clés pour les technologies solaires et optoélectroniques de demain.

Références

- [1] Li, Yang. Design and Synthesis of Perovskite Materials for Photocatalytic and Photovoltaic Applications. Diss. Hong Kong Baptist University, 2022.
- [2] R. A. Zervos, Marit Brommer, 2020 Global Status Report, REN21, 2021
- [3] ZERMANE, Akram Issam. Contribution à l'Optimisation et l'Amélioration des Performances des Systèmes Photovoltaïques par Résolution des Défis liés au Stockage de l'Énergie. Diss. 2025.
- [4] Abdel-Aziz, Moataz M., and Asmaa A. ElBahloul. "Innovations in improving photovoltaic efficiency: A review of performance enhancement techniques." *Energy Conversion and Management* 327 (2025): 119589.
- [5] M. André, Reduced use of fossil fuels can reduce supply of critical resources, *BioPhysical Economics and Resource Quality* 6(2) (2021).
- [6] J. Kotcher, E. Maibach, and W.T. Choi, Fossil fuels are harming our brains: identifying key messages about the health effects of air pollution from fossil fuels, *BMC public health* 19 (2019) 1–12.
- [7] M.L. Petrus, J. Schlipf, C. Li, T.P. Gujar, N. Giesbrecht, P. Müller-Buschbaum, T. Bein, S. Huttner, P. Docampo, Capturing the sun: a review of the challenges and perspectives of perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater* 7 (2017) 1700264.
- [8] M.Y. Shabalov, Y.L. Zhukovskiy, A.D. Buldysko, B. Gil, and V.V. Starshaia, The influence of technological changes in energy efficiency on the infrastructure deterioration in the energy sector, *Energy Reports* 7 (2021) 2664–2680.
- [9] A.O.M. Maka, S. Salem, M. Mehmood, Solar photovoltaic (PV) applications in Libya: Challenges, potential, opportunities and future perspectives, *Cleaner Engineering and Technology* 5 (2021) 100267.
- [10] J. Ramanujam, U.P. Singh, Copper indium gallium selenide based solar cells-a review, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1306–1319.
- [11] A. Raj, M. Kumar, A. Anshul, Recent advancement in inorganic-organic electron transport layers in perovskite solar cell: current status and future outlook, *Materials Today Chemistry* 22 (2021) 100595.
- [12] N.S. Arul and V.D. Nithya, *Revolution of Perovskite*. Springer Singapore, 2020.
- [13] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herz, H.J. Snaith, Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061–3068.
- [14] K. Ahmad, M.Q. Khan, H. Kim, Simulation and fabrication of all-inorganic antimony halide perovskite-like material based Pb-free perovskite solar cells, *Optical Materials* 128 (2022) 112374.
- [15] J. Li, J. Duan, X. Yang, Y. Duan, P. Yang, Q. Tang, Review on recent progress of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications, *Nano Energy* 80 (2021) 105526.
- [16] M. Wang, W. Wang, B. Ma, W. Shen, L. Liu, K. Cao, S. Chen, and W. Huang, Lead-free perovskite materials for solar cells, *Nano-Micro Letters* 13 (2021) 1–36.
- [17] Y. Peng, T.N. Huq, J. Mei, L. Portilla, R.A. Jagt, L.G. Occhipinti, J.L. MacManus-Driscoll, R.L.Z. Hoye, V. Pecunia, Lead-free perovskite-inspired absorbers for indoor photovoltaics, *Advanced Energy Materials* 11 (2021) 2002761.

-
- [18] S.A. Mir, D.C. Gupta, Structural and mechanical stabilities, electronic, magnetic and thermophysical properties of double perovskite Ba₂LaNbO₆: probed by DFT computation, *Int. J. Energy Res.* 2021.
 - [19] E. Meyer, D. Mutukwa, N. Zingwe, R. Taziwa, Lead-Free Halide Double Perovskites: a review of the structural, optical, and stability properties as well as their viability to Replace Lead Halide Perovskites, *Metals*. 8 (2018) 667.
 - [20] M.K. Hossain, A.A. Arnab, D.P. Samajdar, M.H. K. Rubel, M.M. Hossain, Md.R. Islam, R.C. Das, H. Bencherif, Md.F. Rahman, J. Madan, R. Pandey, S. Bhattarai, M. Amami, and D.K. Dwivedi, Design insights into La₂NiMnO₆-based perovskite solar cells employing different charge transport layers: DFT and SCAPS-1D, *Energy Fuels* 37 (2023) 13377–13396.
 - [21] G.-H. Kim, D.S. Kim, Development of perovskite solar cells with > 25% conversion efficiency, *Joule* 5 (2021) 1031–1040.
 - [22] Y. Soni, U. Randi, A. Shukla, T.K. Joshi, A.S. Verma, Transition metal-based halides double Cs₂ZSbX₆ (Z = Ag, Cu, and X = Cl, Br, I) perovskites: A mechanically stable and highly absorptive materials for photovoltaic devices, *J. Solid State Chem.* 314 (2022) 12342.
 - [23] X.G. Zhao, D. Yang, J.C. Ren, Y. Sun, Z. Xiao, L. Zhang, Rational design of Halide Double Perovskites for optoelectronic applications, *Joule* 2 (2018) 1662–1673.
 - [24] Ayyaz, Ahmad, et al. "Comparative DFT-based investigation of physical properties of Cs₂MBiBr₆ (M= Ag, Cu, and Au) Perovskites: Sustainable materials for renewable energy." *Computational Condensed Matter* 38 (2024): e00885.
 - [25] Wu, Y., et al. "The effect of uniaxial strain on electronic and optical properties of halide double perovskites Cs₂AgXCl₆ (X= Sb, Bi): a DFT approach." *Journal of Alloys and Compounds* 961 (2023): 170995.
 - [26] Zhou, Jiachen, and Jia Huang. "Photodetectors based on organic–inorganic hybrid lead halide perovskites." *Advanced Science* 5.1 (2018): 1700256.
 - [27] Pingak, Redi Kristian, et al. "Novel KXBr₃ (X= Ca, Sr, Ba) Lead-free Halide Perovskites for Optoelectronic Applications: A DFT Investigation of Mechanical and Optoelectronic Properties." *Computational Condensed Matter* (2024): e00928.
 - [28] F. Wei, Z. Deng, S. Sun, N.T.P. Hartono, H.L. Seng, T. Buonassisi, P.D. Bristowe, and A.K. Cheetham, Enhanced visible light absorption for lead-free double perovskite Cs₂AgSbBr₆, *Chemical Communications* 55 (2019) 3721–3724.
 - [29] C. Zhang, L. Gao, S. Teo, Z. Guo, Z. Xu, S. Zhao, and T. Ma, Design of a novel and highly stable lead-free Cs₂NaBiI₆ double perovskite for photovoltaic application, *Sustainable energy & fuels* 2 (2018) 2419–2428.
 - [30] Iqbal, Muhammad Waqas, et al. "Tuning of the electronic bandgap of lead-free double perovskites K₂AgBiX₆ (X= Cl, Br) for solar cells applications and their thermoelectric characteristics." *Solar Energy* 239 (2022): 234-241.
 - [31] G. Nazir, Q Mahmood, M. Hassan, M.M. AL-Anazy, N.A. Kattan, N. Sfina, M.A Amin, A. Mera and H.H. Somaily, Tuning of band gap by anions (Cl, Br, I) of double perovskites Rb₂AgAsX₆ (Cl, Br, I) for solar cells and thermoelectric applications, *Phys. Scr.* 98 (2023) 025811.

-
- [32] M.A. Ali, R.A. Alshgari, A.A.A. Bahajjaj, M. Sillanpää, The study of new double perovskites K_2AgAsX_6 ($X = Cl, Br$) for energy-based applications, *Journal of Taibah University for Science* 17.1 (2023) 2170680.
 - [33] Qaid, Saif MH, et al. "A computational insight into Rb_2ASbX_6 ($A = Tl, Cu$ & $X = I, Cl$) double perovskites for energy storage and optoelectronic applications." *Physica Scripta* 98.10 (2023): 105910.
 - [34] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
 - [35] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
 - [36] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: an APW+ lo program for calculating the properties
 - [37] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*, 13 (3) (2010) 385.
 - [38] Rose, G. De Novis Quibusdam Fossilibus, Quae in Montibus Uraliis Inveniuntur, *Scripsit. Ann. Phys.* **1839**, 558.
 - [39] Sunny, Fency, et al. "Metal halide hybrid perovskites." *Recent Advances in Multifunctional Perovskite Materials* (2022): 287.
 - [40] R. E. Cohen, "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides," *Nature*, vol. 358, no. 6382, pp. 136–138, 1992.
 - [41] S. HAID, "Etude Ab-Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite," 2019.
 - [42] Ouali, Kahina, et al. "Electronic structure and optical properties of tin (IV) doped transparent perovskite crystal $BaTiO_3$ for efficient visible optoelectronic devices and solar cells." *Materials Today Communications* 35 (2023): 106035.
 - [43] M. Rokosz, "Metrology of the electrocaloric effect based on an infrared imaging technique," 2016.
 - [44] V. Isupov, "Ferroelectric $Na_0.5Bi_{0.5}TiO_3$ and $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskites and their solid solutions," *Ferroelectrics*, vol. 315, no. 1, pp. 123–147, 2005.
 - [45] Kim, Hong-Tae, et al. "Strain related curie temperature and improved piezoelectric properties of lead-free $(1-x) Ba(Sn, Ti)O_{3-x}(Ba, Ca)TiO_3$ ceramics." *Ceramics International* 46.16 (2020): 25050-25057.
 - [46] Hossain, M. Khalid, et al. "Design and simulation of Cs_2BiAgI_6 double perovskite solar cells with different electron transport layers for efficiency enhancement." *Energy & Fuels* 37.5 (2023): 3957-3979.
 - [47] Nair, Sindhu S., et al. "Prospect of double perovskite over conventional perovskite in photovoltaic applications." *Ceramics International* 48.23 (2022): 34128-34147.
 - [48] Han, Dan, et al. "Predicting the thermodynamic stability of double-perovskite halides from density functional theory." *APL Materials* 6.8 (2018).
 - [49] Zhang, Zhenzhen, et al. "Stable and highly efficient photocatalysis with lead-free double-perovskite of $Cs_2AgBiBr_6$." *Angewandte Chemie International Edition* 58.22 (2019): 7263-7267.
 - [50] Zhan, Yuxin, et al. "Improving thermodynamic stability of double perovskites with machine learning: The role of cation composition." *Solar Energy* 279 (2024): 112839.
 - [51] Albrecht, Elisabeth K., and Antti J. Karttunen. "Investigation on the predictive power of tolerance factor τ for A-site double perovskite oxides." *Dalton Transactions* 52.35 (2023): 12461-12469.

-
- [52] Q.A. Akkerman, D. Meggiolaro, Z. Dang, F. De Angelis, L. Manna, Fluorescent alloy $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{I}_3$ perovskite nanocrystals with high structural and optical stability, *ACS Energy Lett.* 2 (9) (2017) 2183–2186,
- [53] Mohammed, Mr HOUARI. Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes. Diss. Master's Thesis, Université de Mascara, Mascara, 2020.
- [54] C.J. Bartel, C. Sutton, B.R. Goldsmith, R. Ouyang, C.B. Musgrave, L.M. Ghiringhelli, M. Scheffler, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Sci. Adv.* 5 (2019) eaav0693.
- [55] A. Halder, A. Ghosh, T.S. Dasgupta, Machine-learning assisted prediction of magnetic double perovskites, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 084418.
- [56] Zhan, Yuxin, et al. "Improving thermodynamic stability of double perovskites with machine learning: The role of cation composition." *Solar Energy* 279 (2024): 112839.
- [57] Han, Dan, et al. "Predicting the thermodynamic stability of double-perovskite halides from density functional theory." *APL Materials* 6.8 (2018).
- [58] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, New York, 1988.
- [59] Abdoulaye, Touré. Etude de stabilité des pérovskites aux halogénures mixtes plombate de Formamidinium FAPbX_3 avec $\text{X}=\{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$. Diss. Universitat Politècnica de València, 2024.
- [60] Pei, Yifan, et al. "Boosting near-infrared luminescence of lanthanide in $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ double perovskites via breakdown of the local site symmetry." *Angewandte Chemie International Edition* 61.30 (2022): e202205276.
- [61] Lei, Hongwei, David Hardy, and Feng Gao. "Lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$: fundamentals, applications, and perspectives." *Advanced Functional Materials* 31.49 (2021): 2105898.
- [62] Nair, Sindhu S., et al. "Prospect of double perovskite over conventional perovskite in photovoltaic applications." *Ceramics International* 48.23 (2022): 34128-34147.
- [63] Explained: Why perovskites could take solar cells to new heights", [Online]. Available: <https://news.mit.edu/2022/perovskites-solar-cells-explained-0715>
- [64] M.K. Hossain, A.A. Arnab, D.P. Samajdar, M.H.K. Rubel, M.M. Hossain, Md. R. Islam, R.C. Das, H. Bencherif, Md.F. Rahman, J. Madan, R. Pandey, S. Bhattarai, M. Amami, D.K. Dwivedi, Design insights into $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ -based perovskite solar cells employing different charge transport layers: DFT and SCAPS-1D, *Energy Fuels* 37 (2023) 13377–13396.
- [65] G.-H. Kim, D.S. Kim, Development of perovskite solar cells with > 25% conversion efficiency, *Joule* 5 (2021) 1031–1040.
- [66] Perovskite Solar Cell Fever Reaches Fever Pitch", [Online]. Available: <https://cleantechnica.com/2019/05/18/perovskite-solar-cell-fever-reaches-fever-pitch/>
- [67] Lu, Zuizhi, et al. "Double perovskite $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$: Mn^{4+} , Yb^{3+} phosphors: potential application to plant-cultivation LEDs." *Dyes and Pigments* 160 (2019): 395-402.
- [68] Yang, Zaifa, et al. "Studies on luminescence properties of double perovskite deep red phosphor $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: Mn^{4+} for indoor plant growth LED applications." *Journal of Alloys and Compounds* 802 (2019): 628-635.

-
- [69] New strategies for designing electroluminescent materials”, [Online]. Available: <https://penntoday.upenn.edu/news/new-strategies-designing-electroluminescent-materials>
 - [70] Li, Xiaoxi, et al. "Double perovskite single crystals with high laser irradiation stability for solid-state laser lighting and anti-counterfeiting." *ACS Applied Materials & Interfaces* 16.16 (2024): 20725-20733.
 - [71] Gentle laser processing of perovskites at the nanoscale”, [Online]. Available: <https://www.advancedsciencenews.com/gentle-laser-processing-of-perovskites-at-the-nanoscale/>
 - [72] S. K. Mostaque, A. Kuddus, M. F. Rahman, G. Korotcenkov, and J. Hossain, “Solution-Processed Photodetectors,” in *Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors*, Cham: Springer International Publishing, 2023, pp. 427–452.
 - [73] Ultrahigh-Responsivity Hybrid Graphene–Perovskite Photodetectors”, [Online]. Available: <https://www.advancedsciencenews.com/ultrahigh-responsivity-hybrid-graphene-perovskite-photodetectors/>
 - [74] Abiram, Gnanasampanthan, et al. "Air processed Cs₂AgBiBr₆ lead-free double perovskite high-mobility thin-film field-effect transistors." *Scientific Reports* 12.1 (2022): 2455.
 - [75] H. Kim, J. S. Han, J. Choi, S. Y. Kim, and H. W. Jang, “Halide Perovskites for Applications beyond Photovoltaics,” *Small Methods*, vol. 2, no. 3, pp. 1–20, 2018.
 - [76] Al-Qaisi, Samah, et al. "Tuning of band gap by variation of halide ions in K₂CuSbX₆ (X= Cl, Br, I) for solar cells and thermoelectric applications." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 174 (2023): 111184.
 - [77] Tawalbeh, Muhammad, et al. "Environmental impacts of solar photovoltaic systems: A critical review of recent progress and future outlook." *Science of The Total Environment* 759 (2021): 143528.
 - [78] J. Kotcher, E. Maibach, and W.T. Choi, Fossil fuels are harming our brains: identifying key messages about the health effects of air pollution from fossil fuels, *BMC public health* 19 (2019) 1–12.
 - [79] Razykov, Takhir M., et al. "Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects." *Solar energy* 85.8 (2011): 1580-1608.
 - [80] Sajedi Alvar, Mohammad. Device physics of perovskite solar cells. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2020.
 - [81] Liang, Xinxing. Synthesis of perovskite nanocrystals and their applications in perovskite solar cells. Diss. University of Bath, 2018.
 - [82] Li, Yang. Design and Synthesis of Perovskite Materials for Photocatalytic and Photovoltaic Applications. Diss. Hong Kong Baptist University, 2022.
 - [83] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>
 - [84] Derbal-Habak, Hassina. CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES PLASTIQUES NANOSTRUCTUREES. Diss. Université d'Angers, 2009.
 - [85] Alami, Abdul Hai, et al. "First-generation photovoltaics: history and conventional manufacturing." *PV Technology and manufacturing*. Cham: Springer International Publishing, 2023. 7-19.
 - [86] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. HohlEbinger, and A.W.Y. HoBaillie. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(1):3–12, 2018.

- [87] S. Kazim, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. Ahmad. Perovskite as light harvester: A game changer in photovoltaics. *Angewandte Chemie. International Edition in English*, 53(11):2812–24, 2014.
- [88] El-Shimy, M., & Abdo, T. Photovoltaic Technologies: History, Advances, and Characterization. *Encyclopedia of Energy Engineering and Technology*, 1397-1424 (2014).
- [89] Wu, Xuanzhi. "High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells." *Solar energy* 77.6 (2004): 803-814.
- [90] Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):894–897, 2011.
- [91] V. Fthenakis. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9):2746–2750, 2009.
- [92] El Chaar, L., and N. El Zein. "Review of photovoltaic technologies." *Renewable and sustainable energy reviews* 15.5 (2011): 2165-2175.
- [93] Koster, Lambert JA, et al. "Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells." *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 72.8 (2005): 085205.
- [94] Blom, Paul WM, et al. "Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells." *Advanced Materials* 19.12 (2007): 1551-1566.
- [95] Günes, Serap, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci. "Conjugated polymer-based organic solar cells." *Chemical reviews* 107.4 (2007): 1324-1338.
- [96] Grossiord, Nadia, et al. "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices." *Organic Electronics* 13.3 (2012): 432-456.
- [97] O'regan, Brian, and Michael Grätzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films." *nature* 353.6346 (1991): 737-740.
- [98] Grätzel, Michael. "Photoelectrochemical cells." *nature* 414.6861 (2001): 338-344.
- [99] Dette, Christian, et al. "TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region." *Nano letters* 14.11 (2014): 6533-6538.
- [100] Jasim, Khalil Ebrahim. "Quantum dots solar cells." *Solar cells-new approaches and reviews* 1 (2015): 303-331.
- [101] Nozik, A.J. Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2002, 14(1-2): 115-120.
- [102] Sanehira, Erin M., et al. "Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells." *Science advances* 3.10 (2017): eaao4204.
- [103] Shuvra, Prashanta Roy, et al. "Device modeling of CH₃NH₃PbI₃ based solar cell with BaTiO₃ and SrTiO₃ as interfacial modification layer." *Materials Science and Engineering: B* 324 (2026): 119026.
- [104] Che, Xiaoyang. Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées. Diss. Rennes 1, 2018.
- [105] Lei, Hongwei, David Hardy, and Feng Gao. "Lead-free double perovskite Cs₂AgBiBr₆: fundamentals, applications, and perspectives." *Advanced Functional Materials* 31.49 (2021): 2105898.
- [106] Rombach, Florine M., Saif A. Haque, and Thomas J. Macdonald. "Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells." *Energy & Environmental Science* 14.10 (2021): 5161-5190.

- [107] Tavakoli, Mohammad Mahdi, et al. "Surface engineering of TiO₂ ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open-circuit voltage and stability." *Advanced Energy Materials* 8.23 (2018): 1800794.
- [108] Colombel, Franck, et al. "Ultrathin metal layer, ITO film and ITO/Cu/ITO multilayer towards transparent antenna." *IET science, measurement & technology* 3.3 (2009): 229-234.
- [109] Wu, Zhenni, et al. "Closing the loop: recycling of MAPbI₃ perovskite solar cells." *Energy & Environmental Science* 17.12 (2024): 4248-4262.
- [110] Shahbazi, Mahboobeh, and Hongxia Wang. "Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells." *Solar Energy* 123 (2016): 74-87.
- [111] Liu, Xi, 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.
- [112] Tiong, Vincent Tiing, et al. "Octadecylamine-functionalized single-walled carbon nanotubes for facilitating the formation of a monolithic perovskite layer and stable solar cells." *Advanced Functional Materials* 28.10 (2018): 1705545.
- [113] E.T. McClure, M.R. Ball, W. Windl, and P.M. Woodward, Cs₂AgBiX₆ (X= Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 1348–1354.
- [114] N.H. Alotaibi, G.M. Mustafa, N.A. Kattan, Q. Mahmood, H. Albalawi, M. Morsi, H.H. Smailly, M.A. Hafez, H.I. Mahmoud, M.A. Amin, DFT study of double perovskites Cs₂AgBiX₆ (X= Cl, Br): An alternative of hybrid perovskites, *Journal of Solid State Chemistry* 313 (2022) 123353.
- [115] M. Saeed, I. Ul Haq, A.S. Saleemi, S. Ur Rehman, B. Ul Haq, A.R. Chaudhry, I. Khan, First-principles prediction of the ground-state crystal structure of double-perovskite halides Cs₂AgCrX₆ (X = Cl, Br, and I), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 160 (2022) 110302.
- [116] M. Babaei, V. Ahmadi, G. Darvish, Opto-electro-mechanical properties of lead-free hybrid double perovskites Cs₂AgSbX₆ (X= Cl, Br, I) for solar cells: A first-principles study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 169 (2022) 110880.
- [117] R. Anbarasan, M. Srinivasan, R. Suriakarthick, H. Albalawi, J.K. Sundar, P. Ramasamy, Q. Mahmood, Exploring the structural, mechanical, electronic, and optical properties of double perovskites of Cs₂AgInX₆ (X= Cl, Br, I) by first-principles calculations, *Journal of Solid State Chemistry* 310 (2022).
- [118] G. Nazir, Q Mahmood, M. Hassan, M.M. AL-Anazy, N.A. Kattan, N. Sfina, M.A Amin, A. Mera and H.H. Smailly, Tuning of band gap by anions (Cl, Br, I) of double perovskites Rb₂AgAsX₆ (Cl, Br, I) for solar cells and thermoelectric applications, *Phys. Scr.* 98 (2023) 025811.
- [119] M.A. Ali, R.A. Alshgari, A.A.A. Bahajjaj, M. Sillanpää, The study of new double perovskites K₂AgAsX₆ (X= Cl, Br) for energy-based applications, *Journal of Taibah University for Science* 17.1 (2023) 2170680.
- [120] M. Zanib, M.W. Iqbal, M. Manzoor, M. Asghar, R. Sharma, N.N. Ahmad, et al., A DFT investigation of mechanical, optical and thermoelectric properties of double perovskites K₂AgAsX₆ (X= Cl, Br) halides, *Materials Science and Engineering: B* 295 (2023) 116604.
- [121] G.M. Mustafa, S. Saba, Q. Mahmood, N.A Kattan, N. Sfina, T. Alshahrani, A. Mera, G.A.M. Mersal, and M.A Amin, Study of optoelectronic, thermoelectric, mechanical properties of double perovskites Cs₂AgAsX₆ (X= Cl, Br, I) for solar cells and energy harvesting, *Optical and Quantum Electronics* 55 (2023) 527.

-
- [122] S. Al-Qaisi, M. Mushtaq, S. Alomairy, T.V. Vu, H. Rached, B. Ul Haq, Q. Mahmood, M.S. Al-Buriahi, First-principles investigations of $\text{Na}_2\text{CuMCl}_6$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$) double perovskite semiconductors: Materials for green technology, *Materials Science in Semiconductor Processing* 150 (2022) 06947.
- [123] S. Kumari, P.K. Kamlesh, L. Kumari, S. Kumar, S. Kumari, R. Singh, R. Gupta, M.S. Chauhan, U. Rani, A.S. Verma, Progress in theoretical study of lead-free halide double perovskite $\text{Na}_2\text{AgSbX}_6$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) thermoelectric materials, *Journal of Molecular Modeling* 29 (2023) 195.
- [124] G.M. Mustafa, F. Basheer, N.A. Noor, B. Younas, A. Mahmood, M. Iqbal and F.S. Almubaddel, Theoretical investigations of lead-free halide perovskites $\text{Na}_2\text{AgInY}_6$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) for transport and optoelectronic devices, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 12 (2023) 103009.
- [125] A. Ayyaz, G. Murtaza, M. Umer, A. Usman, H.H. Raza, Structural, elastic, optoelectronic, and transport properties of Na-based halide double perovskites Na_2CuMX_6 ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$, and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) as renewable energy materials: A DFT insight, *Journal of Materials Research* 38(2023) 4609-4624.
- [126] A. ul Haq, T.S. Ahmad, M. Amin, A. Bakar, A. Afaq, N. Ehsan, S.M. Ramay and A.A. Siddig, A first principle investigation of electronic, mechanical, optical and transport properties of A_2AgAlI_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) for energy harvesting, *Physica Scripta* 98 (2023) 115972.
- [127] Rangar, Kailash, Amit Soni, and Jagrati Sahariya. "First principle investigations of opto-electronic and thermoelectric response of A_2TlAsX_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) compounds." *Physica Scripta* 99.8 (2024): 085511.
- [128] Hu, De-Yuan, et al. "Exploring the structural, electronic and optical properties of vacancy-ordered double perovskites $\text{Cs}_2\text{TlAsX}_6$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) based on first-principles." *Physics Letters A* 427 (2022): 127917.
- [129] Ayyaz, Ahmad, et al. "Lead-free double perovskites $\text{Rb}_2\text{TlSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, and I) as an emerging aspirant for solar cells and green energy applications." *Solar Energy* 279 (2024): 112844.
- [130] Dirac, Paul Adrien Maurice. "Quantum mechanics of many-electron systems." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 123.792 (1929): 714-733.
- [131] D. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, no. 3. Cambridge University Press, 1928. 426–437.
- [132] W. Kohn and L. Sham, "Phys. rev. a," *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [133] T. Nakajima and K. Sawada, "Discovery of Pb-Free Perovskite Solar Cells via High-Throughput Simulation on the K Computer," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 19, pp. 4826–4831, Oct. 2017.
- [134] Perdew, J. P.; Wang, Y. No Title. **1992**, 45 (23), 244–249.
- [135] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [136] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Model. *Phys.*
- [137] J. P. Perdew, "Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 16, p. 1665, 1985.
- [138] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*, 102(22).

-
- [139] Koller, D., Tran, F., & Blaha, P. (2011). Merits and limits of the modified Becke- Johnson exchange potential. *Physical Review B*, 83(19).
- [140] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 124(22).
- [141] TILAK, D. (2012). Thèse de doctorat. Université de Nantes, France.
- [142] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, et al., Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406
- [143] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: an APW+ lo program for calculating the properties of solids, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 074101,
- [144] G.K.H. Madsen, D.J. Singh. Boltztrap, A code for calculating band-structure dependent quantities, *Computer Physics Communications* 175 (2006) 67–71.
- [145] Blume, M., and R. E. Watson. "Theory of spin-orbit coupling in atoms I. Derivation of the spin-orbit coupling constant." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 270.1340 (1962): 127-143.
- [146] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824.
- [147] A. Assali, F. Laidoudi, R. Serhane, F. Kanouni, O.-K. Mezilet, Highly enhanced electro-acoustic properties of YAlN/Sapphire based surface acoustic wave devices for next generation of microelectromechanical systems, *Materials Today Communications* 26 (2021) 102067.
- [148] D. Xia, W. Xuan, X. Nairui, T. Yehua, P. Chengxiao, W. Ke-Fan, Atomic structure, electronic structure and optical absorption of inorganic perovskite compounds $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-n}\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n = 0 \sim 6$): A first-principles study, *Solar Energy* 245 (2022) 25–36
- [149] R. Ullah, M.A. Ali, A. Khan, R.A. Alshgari, M. Sheikh. Mushab, A. Samad, Effect of cation exchange on structural, electronic, magnetic and transport properties of Ba_2MReO_6 ($\text{M} = \text{In}, \text{Gd}$), *J. Magn. Magn. Mater.* 546 (2022) 168816.
- [150] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, and R. G. Palgrave, "On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system," *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 4548–4556, 2016, doi: 10.1039/C5SC04845A.
- [151] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Formability of ABX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) halide perovskites," *Acta Crystallogr. B*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, Dec. 2008.
- [152] Ali, Hafiz Irfan, et al. "First-principles study of $\text{Na}_2\text{AgAsZ}_6$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) of structural, elastic, optoelectronic, and transport properties of lead-free halide double perovskites for energy conversion applications." *Inorganic Chemistry Communications* 165 (2024): 112577.
- [153] M. Ghasemi, M. Hao, M. Xiao, P. Chen, D. He, Y. Zhang, W. Chen, J. Fan, J.H. Yun, B. Jia, and X. Wen, Lead-free metal-halide double perovskites: from optoelectronic properties to applications, *Nanophotonics* 10 (2020) 2181–2219, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0548>.
- [154] M. Faghihnasiri, J. Beheshtian, F. Shayeganfar, and R. Shahsavari, Phase transition and mechanical properties of cesium bismuth silver halide double perovskites ($\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): a DFT approach, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020) 5959–5968.
- [155] N.H. Alotaibi, First principle study of double perovskites $\text{Cs}_2\text{AgSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) for solar cell and renewable energy applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 171 (2022) 110984.

-
- [156] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herz, H.J. Snaith, Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061–3068.
- [157] K. Ahmad, M.Q. Khan, H. Kim, Simulation and fabrication of all-inorganic antimony halide perovskite-like material based Pb-free perovskite solar cells, *Optical Materials* 128 (2022) 112374.
- [158] Charef, Samir, Abdenacer Assali, and Abdelkader Boukortt. "Optoelectronic and thermoelectric properties of novel double halide perovskites $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) for efficient green solar cells." *Materials Today Communications* 38 (2024): 108065.
- [159] A. Mhamad, A.M. Mohammed, M. Aziz, F. Aziz, Impact of electron transport layers (ETLs) and hole transport layer (HTLs) on perovskite solar cells performance, in: *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019, pp. 227–246.
- [160] H. Tan, A. Jain, O. Voznyy, X. Lan, F.P.G. de Arquer, J.Z. Fan, R. Quintero-Bermudez, M. Yuan, et al., Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation, *Science* 355 (2017) 722–726.
- [161] Z. Song, S.C. Watthage, A.B. Phillips, M.J. Heben, Pathways toward high performance perovskite solar cells : review of recent advances in organometal halide perovskites for photovoltaic applications, *J. Photon. Energy* 6 (2016) 22001.
- [162] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 1–7.
- [163] C.A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, 1998.
- [164] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors : Physics and materials properties*, Springer-Verlag, Berlin, 233, 1999.
- [165] Y. Zhang, W.M. Shen, *Basic of Solid Electronics*, Zhejiang University Press, Hangzhou, 2005.
- [166] V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, *Electronic structure and magneto-optical properties of solids*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [167] Kazim, Muhammad Zafarullah, et al. "Lead-free $\text{Cs}_2\text{InAsX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) halide double perovskites: A DFT perspective on their potential for sustainable energy applications." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 189 (2024): 111954.
- [168] S. Dahbi, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Importance of spin-orbit coupling on photovoltaic properties of Pb-free vacancy ordered double perovskites halides X_2TeY_6 ($\text{X} = \text{Cs}, \text{Rb}$, and $\text{Y} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$): First-principles calculations, *International Journal of Energy Research* 46 (2022) 8433–8442:
- [169] A.M. Mebed, S. Al-Qaisi, M.A. Ali, Study of optoelectronic and thermoelectric properties of double perovskites $\text{Rb}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$): by DFT approach, *European Physical Journal Plus* 137 (2022) 1–8.
- [170] Y. Guermit, M. Drief, T. Lantri, A. Tagrerout, H. Rached, N. Benkhetto, D. Rached, Theoretical investigation of magnetic, electronic, thermoelectric and thermodynamic properties of Fe_2TaZ ($\text{Z} =$

- B, In) compounds by GGA and GGA+U approaches, *Computational Condensed Matter* 22 (2020) e00438.
- [171] S. LeBlanc, Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications, *Sustainable Materials and Technologies* 1 (2014) 26–35.
- [172] Q. Mahmood, G. Nazir, S. Bouzgarrou, A.I. Aljameel, A. Rehman, H. Albalawi, B. Ul Haq, T. Ghrib, A. Mera, Study of new lead-free double perovskites halides Ti_2TiX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) for solar cells and renewable energy devices, *Journal of Solid State Chemistry* 308 (2022) 122887.
- [173] T. Wu, P. Gao, Development of perovskite-type materials for thermoelectric application, *Materials* 11 (2018) 999.
- [174] J. Li, Z. Ma, R. Sa, K. Wu, Improved thermoelectric power factor and conversion efficiency of perovskite barium stannate, *RSC advances* 7 (2017) 32703–32709.
- [175] Volonakis, George, et al. "Cs₂InAgCl₆: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap." *The journal of physical chemistry letters* 8.4 (2017): 772-778.
- [176] Luo, Jiajun, et al. "Cs₂AgInCl₆ double perovskite single crystals: parity forbidden transitions and their application for sensitive and fast UV photodetectors." *Acs Photonics* 5.2 (2018): 398-405.
- [177] Pirvahshi, Mojtaba Mahmoudzadeh, et al. "Density functionl theory study of Cs₂InAgCl (6-x) Br_x (x= 0–3) halide double-perovskites." *Computational Condensed Matter* 36 (2023): e00830.
- [178] Haque, Enamul, and M. Anwar Hossain. "Electronic, phonon transport and thermoelectric properties of Cs₂InAgCl₆ from first-principles study." *Computational Condensed Matter* 19 (2019): e00374.
- [179] Akhtar, Masoofa, et al. "The determination of the mechanical, optoelectronic, structural and transport attributes of double perovskite A₂InGaBr₆ (A= K, Rb, Cs) halides for renewable energies: a DFT study." *ChemPhysChem* 26.5 (2025): e202400891.
- [180] Volonakis, George, et al. "Cs₂InAgCl₆: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap." *The journal of physical chemistry letters* 8.4 (2017): 772-778.
- [181] Bhamu, K. C., et al. "Improving the optical and thermoelectric properties of Cs₂InAgCl₆ with heavy substitutional doping: a DFT insight." *RSC advances* 11.10 (2021): 5521-5528.
- [182] Volonakis, George, et al. "Cs₂InAgCl₆: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap." *The journal of physical chemistry letters* 8.4 (2017): 772-778.
- [183] JK Bairwa , M. Rani , P.K. Kamlesh , et al, Modeling and simulation of multifaceted properties of X₂NaIO₆ (X = Ca and Sr) double perovskite oxides for advanced technological applications. *Journal of Molecular Modeling*. 2023;29(12):1-13.

- **Publication internationale dans une revue scientifique :**

1- Samir Charef, Abdenacer Assali, Abdelkader Boukourt (2024). *Propriétés optoélectroniques et thermoélectriques de nouveaux pérovskites halogénés doubles $\text{Na}_2\text{AgAsX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) pour des cellules solaires* **Materials Today Communications**, 38, 108065. **48 Citation**



- **Conférences scientifiques :**

- ✓ 7 communications dans des conférences internationales.
- ✓ 11 communications dans des conférences nationales.

- **Stages scientifiques :**

- ✓ Réalisation de deux stages scientifiques internationaux en Turquie et en Tunisie, ayant permis d'approfondir les connaissances scientifiques et de renforcer les compétences en recherche.

- **Activité de relecture (Peer review) :**

- ✓ Participation à l'évaluation de deux manuscrits soumis à des revues scientifiques internationales à comité de lecture.

