

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux et Énergie

Présentée et soutenue le 25/01/2025

par :

Abdelmajid EL BADRAOUI

Étude théorique des matériaux pérovskites $BaHfO_3$, Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) et $Cs_2Au_2Br_6$ pour la conception de cellules solaires et les applications photovoltaïques

Devant le JURY :

Youssef EL AMRAOUI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Président/Rapporteur
Noureddine MASAIF	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kénitra	Rapporteur/Examinateur
Boubker FARES	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur/Examinateur
Abdelmajid EL MANSOURI	PH, Institut supérieur des métiers de l'audiovisuel et du cinéma, Rabat	Examinateur
Najim TAHIRI	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Co-Directeur de thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse

Année universitaire : 2024/2025

Dédicace

*À ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée
avec tous les moyens et au prix de toutes les sacrifices qu'ils
ont consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'ils m'ont
enseigné depuis mon enfance*

À mes chers frères

*À tous mes amis et collègues que j'ai pu connaître depuis mon
enfance*

*À tous les professeurs qui m'ont enseigné tout au long de mon
parcours*

*À tous ceux qui m'aiment, À tous ceux que j'aime
Je vous dédie ce modeste travail*

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI) de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V-Rabat, sous la direction de Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat et la co-direction de Monsieur **Najim TAHIRI**, Professeur Habilité à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, et directeur de ma thèse. Son attention, sa générosité et sa disponibilité, malgré ses nombreuses responsabilités, m'ont été d'un soutien inestimable. Toujours à l'écoute, il a su apporter des solutions à chaque difficulté rencontrée, orienter ma recherche avec une vision claire, et partager des conseils précieux, témoignant de sa grande compétence et de sa rigueur scientifique.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mon profond respect à Monsieur **Najim TAHIRI**, Professeur Habilité à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, et co-directeur de ma thèse. Il a été pour moi une véritable référence scientifique et une source précieuse de motivation et d'encouragement. Travailler à ses côtés m'a permis de développer des qualités essentielles à la recherche scientifique, notamment la rigueur et la précision. Je le remercie également pour sa disponibilité constante et pour l'attention particulière qu'il a portée à ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Youssef EL AMRAOUI**,

professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir gracieusement accepté le rôle de président et rapporteur du comité de soutenance de la thèse. Malgré ses engagements et ses responsabilités, il m'a fait l'honneur d'accepter ce rôle important. Son expertise et son expérience en tant qu'éminent professeur, reconnu pour ses importantes réalisations, ont ajouté une immense valeur à la thèse. Je suis vraiment honoré de l'avoir comme président et rapporteur du comité.

Je remercie Monsieur **Boubker FARES**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir été le rapporteur de la thèse. Ses précieux conseils, ses commentaires critiques et son expertise dans le domaine ont grandement amélioré la qualité et la rigueur de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **Noureddine MASAIF**, professeur à l'Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra, pour avoir rigoureusement évalué et examiné cette thèse. Son expertise, son analyse approfondie et ses précieux commentaires ont contribué à renforcer la qualité académique et la crédibilité de ce travail. Je lui suis sincèrement reconnaissant pour le temps qu'il y a consacré, son dévouement et sa contribution au processus d'évaluation.

Je suis reconnaissant à Monsieur **Abdelmajid EL MANSOURI**, professeur Habilité à l'Institut Supérieur des Métiers de l'Audiovisuel et du Cinéma de Rabat, pour avoir examiné cette thèse. Ses idées précieuses, ses commentaires critiques et son expertise dans le domaine ont grandement contribué à améliorer la qualité et la rigueur de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à Monsieur **Omar EL BOUNAGUI**, professeur Habilité à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Ses qualités humaines et scientifiques ont été déterminantes pour m'orienter tout au long de la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, chacune à sa manière, dans la réalisation de ce travail. Je remercie tout particulièrement ma petite famille, qui m'a encouragé et soutenu sans relâche.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à toute l'équipe de notre laboratoire **LaMCScI** pour leur soutien indéfectible et l'esprit d'équipe qui les caractérise. J'ai eu la chance d'évaluer au sein d'un groupe multidisciplinaire, doté de compétences solides et animé par une solidarité exemplaire.

Résumé

Ce travail de recherche explore l'optimisation des matériaux pour des applications en énergie photovoltaïque et photocatalytique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le programme de simulation numérique unidimensionnel SCAPS-1D. Dans une première étude, l'incorporation de dopants au vanadium et au phosphore dans le réseau de $BaHfO_3$ a permis de réduire la bande interdite électronique, transformant cet isolant en semi-conducteur direct avec une absorption accrue dans le spectre visible, idéal pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques. Par ailleurs, l'analyse des pérovskites halogénées Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) a démontré une stabilité thermodynamique et des propriétés de bande interdite variables selon les halogènes, avec un potentiel particulièrement intéressant pour le Cs_2SnI_6 en raison de sa forte absorption et de ses caractéristiques adaptées aux cellules solaires. Enfin, l'étude de $Cs_2Au_2Br_6$ en tant que matériau de couche absorbante a révélé un rendement de conversion de 22,31 % avec une bande interdite de 1.023 eV, ce qui en fait une alternative prometteuse aux pérovskites à base de plomb. Ces résultats fournissent des bases théoriques pour la conception de nouveaux matériaux de pérovskite stables, non toxiques et efficaces pour des applications énergétiques avancées.

Mots-clés : DFT, $BaHfO_3$, Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), $Cs_2Au_2Br_6$, propriétés optiques, SCAPS-1D, applications photovoltaïques, Efficacité de la conversion de puissance.

Abstract

This research explores the optimization of materials for photovoltaic and photocatalytic energy applications using Density Functional Theory (DFT) and the one-dimensional numerical simulation program SCAPS-1D. In an initial study, the incorporation of vanadium and phosphorus dopants into the $BaHfO_3$ lattice reduced the electronic band gap, transforming this insulator into a direct semiconductor with enhanced absorption in the visible spectrum, ideal for photovoltaic and photocatalytic applications. Furthermore, the analysis of halide perovskites Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) demonstrated thermodynamic stability and variable band gap properties depending on the halogens, with particularly promising potential for Cs_2SnI_6 due to its strong absorption and characteristics suited for solar cells. Finally, the study of $Cs_2Au_2Br_6$ as an absorber layer material revealed a conversion efficiency of 22.31 % with a band gap of 1.023 eV, making it a promising alternative to lead-based perovskites. These results provide a theoretical foundation for designing new stable, non-toxic, and efficient perovskite materials for advanced energy applications.

Keywords: DFT, $BaHfO_3$, Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), $Cs_2Au_2Br_6$, optical properties, SCAPS-1D, photovoltaic applications, power conversion efficiency.

Nomenclature

• Acronymes

DSSC	Dye-Sensitized Solar Cells	ETM	Electron Transport Material
HTM	Hole Transport Material	PCE	Power Conversion Efficiency
CB	Conduction Band	VB	Valence Band
BHJ	Bulk Heterojunctions	QE	Quantum Efficiency
FF	Fill Factor	DFT	Density Functional Theory
KS	Kohn–Sham	SCF	Self Consistent Field
LDA	Local Density Approximation	LSDA	Local Spin Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation	mBJ	modified Becke-Johnson
SOC	Spin orbite coupling	DOS	Density of states
SCAPS	Solar Cell Capacitance Simulator	SRH	Shockley-Read-Hall

• Symboles

J_{SC}	Short Circuit Current Density, A/m^2	η	Efficiency, %
V_{OC}	Open circuit voltage, V	R_S	Series Resistance, Ω
R_{SH}	Shunt Resistance, Ω	K_B	Constante de Boltzmann, $J.k^{-1}$
E_g	Bandgap, eV	R_{MT}	Muffin-Tin Radius
α	Coefficient d'absorption, cm^{-1}	h	Constante de Planck, J/s
ϕ_m	Travail de sortie, eV	χ	Affinité électronique, eV
ϵ	Fonction diélectrique complexe gativités de Mulliken, eV	χ_{GM}	Moyenne géométrique des électroné-

N_C	Densité de la bande de conduction, cm^{-3}	m_e^*	Masses effective d'électron, Kg
N_V	Densité de la bande de valence, cm^{-3}	m_h^*	Masses effective du trou, Kg
N_A	Densité de dopage des accepteurs, cm^{-3}	a_B	Rayon de Bohr des excitons, m
N_D	Densité de dopage des donneurs, cm^{-3}	E_b^{ex}	Énergie de liaison des excitons, eV

Table des figures

I.1	La perovskite Titanate de Calcium ($CaTiO_3$).	5
I.2	Maille élémentaires de la structure perovskite de type (ABX_3).	6
I.3	Diagramme structural d'une pérovskite double $A_2BB'X_6$; a) Vue en réseau d'octaèdres BX_6 et $B'X_6$ alternants, remplis par les cations A dans les cavités cuboctaédriques. b) Vue comme réseau cubique de cations A, où les anions X forment les faces et les centres (sites octaédriques) sont alternativement occupés par B et B'.	9
I.4	Calcul de l'expression du facteur de tolérance d'une pérovskite simple : a) Structure de base d'une pérovskite simple. b) Centre de la cellule cubique. c) Face de la cellule cubique.	10
I.5	Évolution des records de rendement pour différentes technologies au fil du temps.	13
I.6	Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire avec des contacts sélectifs pour les électrons et les trous.	14
I.7	Rendement quantique des cellules solaires idéales et pratiques.	18
I.8	Courbe J-V de la cellule solaire.	19
I.9	Variation du courant (ligne rouge) et de la puissance (ligne bleue) des cellules solaires en fonction de la variation de la tension.	21
I.10	Circuit équivalent d'une cellule solaire avec résistances en série et en dérivation.	22
I.11	Effets de la résistance série sur les caractéristiques $J - V$	23

TABLE DES FIGURES

I.12	Effets de la résistance de shunt sur les caractéristiques $J - V$.	24
I.13	Diagrammes énergétiques schématiques de la séparation photocatalytique de l'eau.	25
II.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de DFT.	36
II.2	Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.	44
II.3	Fenêtre d'exécution « Action panel » de SCAPS.	46
II.4	Panneau de définition de la structure.	47
II.5	Panneaux de définition des propriétés par défaut.	48
II.6	Processus de recombinaison radiative.	49
II.7	Processus de recombinaison Shockley-Read-Hall.	50
II.8	Processus de recombinaison Auger.	51
II.9	Propriétés du contact.	52
II.10	Processus de simulation dans SCAPS.	53
II.11	Panneau de visualisation des résultats de bande d'énergie, de courant et de concentration.	54
II.12	Panneau I-V avec visualisation des paramètres de la cellule.	55
III.1	Structure de bande et densité d'états de $BaHfO_3$.	61
III.2	Densité totale et partielle d'états pour $BaHfO_3$ dopé avec V et P.	62
III.3	Structure de bande et densité d'états pour $BaHfO_3$ co-dopé (V, P).	63
III.4	Courbes de dispersion des phonons calculées pour les structures étudiées.	64
III.5	Coefficient d'absorption des structures étudiées.	66
III.6	Potentiels de bord calculés par rapport à l' électrode à hydrogène normale (NHE) pour le $BaHfO_3$ vierge et le $BaHfO_3$ co-dopé (V, P) concernant les potentiels de réduction et d'oxydation de H_2O .	68
IV.1	Énergie totale en fonction du volume pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).	74
IV.2	Structure de bande de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) : a) Cs_2SnCl_6 . b) Cs_2SnBr_6 . c) Cs_2SnI_6 .	76
IV.3	Densité d'états totale et partielle calculée de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).	77
IV.4	Coefficient d'absorption calculé de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).	80
IV.5	Potentiels de bord calculés en fonction du NHE de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) par rapport aux potentiels de réduction et d'oxydation de H_2O .	82

TABLE DES FIGURES

V.1	Structure de bande et densité d'états de $Cs_2Au_2Br_6$	88
V.2	Fonction diélectrique montrant les parties réelles et imaginaires de $Cs_2Au_2Br_6$	90
V.3	Coefficient d'absorption de $Cs_2Au_2Br_6$	91
V.4	Représentation schématique du dispositif de cellule solaire $Cs_2Au_2Br_6$	93
V.5	Diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire $Cs_2Au_2Br_6$	94
V.6	L'épaisseur de la couche absorbante $Cs_2Au_2Br_6$ et la densité de porteurs ont un impact sur les caractéristiques photovoltaïques.	95
V.7	Caractéristiques J-V de la cellule solaire $Cs_2Au_2Br_6$	96

Liste des tableaux

I.1	Évolution de la structure cristalline en fonction de la valeur du facteur de tolérance t	7
III.1	Paramètres structuraux et enthalpie de formation pour les structures étudiées.	58
III.2	Valeurs de la bande interdite (E_g) du $BaHfO_3$ pur.	60
IV.1	Constantes de réseau calculées $a(\text{Å})$ pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) au volume d'équilibre, comparées à d'autres résultats.	73
IV.2	Énergie de bande interdite (E_g (eV)) calculée et expérimentale pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).	75
IV.3	masses effectives calculées et rayon de Bohr des excitons de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).	79
V.1	Constantes de réseau et enthalpie de formation (ΔH_f) pour $Cs_2Au_2Br_6$ à volume d'équilibre, comparées à d'autres résultats.	87
V.2	Bande interdite de $Cs_2Au_2Br_6$	88
V.3	masses effectives calculées, énergie de liaison des excitons et rayon de Bohr des excitons du $Cs_2Au_2Br_6$	92
V.4	Paramètres des matériaux utilisés pour la simulation SCAPS-1D.	94

Table des matières

Dédicace	I
Remerciements	II
Résumé	IV
Abstract	V
Nomenclature	VI
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	XI
Introduction générale	1
I Généralité	4
I.1 Matériaux pérovskites	4
I.1.1 Histoire et généralité	4
I.1.2 Structure	5
I.1.3 Type de structure pérovskites	6
I.1.4 Stabilité de la structure	6
I.1.4.1 Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt"	7

TABLE DES MATIÈRES

I.1.4.2	Ionicité des liaisons	8
I.1.5	Les matériaux doubles pérovskites à base d'halogènes	8
I.1.5.1	Stabilité de la structure	9
I.2	Cellule solaire	11
I.2.1	Une brève histoire de la cellule solaire	11
I.2.2	L'état de l'art du domaine photovoltaïque	13
I.2.3	Fonctionnement d'une cellule solaire avec contacts sélectifs	14
I.2.4	Limite de Shockley-Queisser	16
I.2.5	Paramètres des cellules solaires	17
I.3	Séparation de l'eau par photocatalyse	24
 II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et le simulateur de capacité solaire unidimensionnelle (SCAPS-1D)		27
II.1	Historique	27
II.2	Equation de Schrödinger	28
II.3	Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger	29
II.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	29
II.3.2	Approximation de Hartree	30
II.3.3	Approximation de Hartree – Fock	31
II.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
II.4.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
II.4.2	Les équations de Kohn et Sham	34
II.4.3	Résolution des équations de Kohn-Sham	35
II.4.4	La fonctionnelle d'échange-corrélation	37
II.4.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	37
II.4.4.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	38
II.4.4.3	Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	38
II.4.5	Les effets relativistes	40
II.5	Le code WIEN2k	41
II.5.1	L'initialisation	42
II.5.2	Calcul auto-cohérent (Self-Consistent Field) " SCF"	43
II.5.3	Calculs et détermination des propriétés	44
II.6	SCAPS	45
II.6.1	Utilisation du SCAPS	45

II.6.1.1	Fenêtre d'exécution (Action Panel)	45
II.6.1.2	Définir le point de fonctionnement	46
II.6.1.3	Fenêtre de conception du dispositif (Set Problem)	47
II.6.1.4	Fenêtre de résultat	54
III	Études de principes fondamentaux sur les propriétés électroniques et optiques du $BaHfO_3$ co-dopé (V, P) pour des applications photovoltaïques et photocatalytiques	56
III.1	Introduction	56
III.2	Propriétés structurales	58
III.3	Propriétés électroniques	59
III.4	Dispersion des phonons	64
III.5	Propriétés optiques	65
III.6	Propriétés photocatalytiques	66
III.7	Conclusions	68
IV	Étude computationnelle des propriétés physiques des composés double perovskite Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) pour leurs applications potentielles en photovoltaïque et photocatalytique	70
IV.1	Introduction	70
IV.2	Propriétés structurales	73
IV.3	Propriétés électroniques	75
IV.4	Propriétés optiques	79
IV.5	Propriétés photocatalytiques	80
IV.6	Conclusion	82
V	Évaluation de la performance des cellules solaires à double pérovskite à base de $Cs_2Au_2Br_6$ pour des applications photovoltaïques à l'aide de diverses techniques de simulation	84
V.1	Introduction	84
V.2	Propriétés structurales et stabilité thermodynamique	86
V.3	Propriétés électroniques	87
V.4	Propriétés optiques	89
V.5	Propriétés photovoltaïques	92

TABLE DES MATIÈRES

V.6 Conclusion	96
Conclusion générale	98

Introduction générale

En tant que source d'énergie propre et renouvelable, l'énergie solaire peut remplacer les combustibles fossiles, réduire les émissions de dioxyde de carbone et ralentir le réchauffement de la planète. Au cours des dernières décennies, le coût des installations solaires a chuté de plus de 70 %, ce qui a permis l'une des plus importantes expansions de la capacité de production d'électricité au cours des six dernières années. Alors qu'elle ne représentait que 0,1 % de la production totale d'électricité aux États-Unis en 2010, sa part est passée à plus de 2 %. L'énergie solaire a encore un long chemin à parcourir pour atteindre son plein potentiel. Bien que la technologie solaire actuelle soit une source d'énergie plus propre que les combustibles fossiles, son processus de fabrication n'est pas encore respectueux de l'environnement. Au cours des dernières décennies, la communauté scientifique s'est efforcée de développer la prochaine génération de technologie solaire pour remplacer la technologie actuelle [1-4].

Depuis leur découverte en 2009, les cellules solaires à pérovskite ont poursuivi leur trajectoire de développement extrêmement rapide malgré le recul actuel, rivalisant avec les cellules solaires à base de silicium dans un laps de temps trois fois plus long [5], avec des rendements de conversion maximaux dépassant 22 % [6]. En outre, les cellules solaires pérovskites sont basées sur la technologie de production de solutions, ce qui les rend très attrayantes pour la production à grande échelle. L'efficacité supérieure des cellules solaires en pérovskite est obtenue en ajustant les propriétés photovoltaïques, caractérisées par l'ingénierie des matériaux et des structures supplémentaires du dispositif de la cellule solaire. Sa grande efficacité n'a pas conduit à sa commercialisation, principalement en raison (i) de la toxicité du plomb et

(ii) de sa faible stabilité dans l'environnement ambiant.

Ces inconvénients sont considérés comme l'un des principaux facteurs limitant leurs commercialisations. Une idée prometteuse pour résoudre le problème de la toxicité de ces composés est de remplacer le Pb^{+2} par d'autres éléments non toxiques, dans le but d'obtenir les mêmes caractéristiques pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques sans plomb. Ces tentatives nous ont permis d'obtenir des structures de pérovskite simple ou double halogénure, offrant une certaine flexibilité pour divers ajustements de la composition.

L'objectif de ce travail est d'étudier des pérovskites susceptibles de remplacer les pérovskites toxiques tout en présentant des caractéristiques similaires. Pour ce faire, nous allons prédire les propriétés physiques de nouveaux composés et analyser deux types de pérovskites :

✓ Dans la pérovskite simple $BaHfO_3$, nous étudions l'effet du dopage V et P et du codopage (V, P) sur les propriétés physiques de ce composé.

✓ Les halides pérovskites doubles Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), étudier les propriétés physiques et leur dépendance au changement d'halogène.

✓ Nous avons étudié les propriétés physiques de l'absorbeur photovoltaïque sans plomb $Cs_2Au_2Br_6$.

Notre travail est un calcul de premiers principes, réalisé par la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous potentiel complet (« Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave », FP-LAPW), implémentée dans le code de calcul Wien2k, ainsi qu'en utilisant un programme de simulation numérique unidimensionnel, SCAPS-1D. Cette thèse est répartie en cinq chapitres en plus d'une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est divisé en deux sections. La première présente une vue d'ensemble des matériaux à structure pérovskite simple, en abordant les critères de stabilité, les structures cristallines, ainsi que les diverses propriétés de ces matériaux et leurs potentielles applications. Ensuite, nous avons décrit les halides à structure pérovskite double, ciblés dans notre étude, ainsi que leurs domaines d'application. La deuxième section est une description et l'évolution cellules photovoltaïques au fil du temps. Ensuite, nous examinerons de plus près le principe de fonctionnement d'une cellule solaire en pérovskite avec contacts sélectifs. Une brève introduction à les paramètres des cellules solaires, ainsi qu'un résumé de la séparation de l'eau par photocatalyse.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation du cadre théorique de notre étude. Il décrit les différentes méthodes de calcul employées dans ce travail, notamment celles basées sur la DFT, les diverses approximations pour l'énergie d'échange-corrélation, ainsi que la

méthode FP-LAPW. Il inclut également une présentation du code de calcul Wien2k, qui a permis de simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites simples et doubles étudiées. Par ailleurs, nous détaillerons le principe de fonctionnement du programme SCAPS-1D, utilisé pour analyser les performances des cellules photovoltaïques.

Le troisième chapitre examine les effets du dopage simple avec V et P ainsi que du codopage (V, P) sur les propriétés électroniques et optiques de l'hafnate de baryum ($BaHfO_3$). En intégrant ces éléments comme dopants dans $BaHfO_3$, nous montrons la possibilité de générer des propriétés électroniques et optiques optimisées pour des applications photovoltaïques et photocatalytiques.

Le quatrième chapitre examine les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$). L'objectif est d'identifier des candidats viables pour des applications en photocatalyse et dans les cellules solaires à pérovskite.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs $Cs_2Au_2Br_6$. Ce chapitre présente une cellule solaire basée sur une couche absorbante de $Cs_2Au_2Br_6$. On y analyse l'effet de la densité de porteurs N_A , de l'épaisseur de $Cs_2Au_2Br_6$ et de la température sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire.

I.1 Matériaux pérovskites

I.1.1 Histoire et généralité

La famille des perovskites, une des familles distinctives de solides cristallins inorganiques, possède une gamme variée de propriétés physiques. Son nom provient du minéral naturel $CaTiO_3$, également appelé titanate de calcium, découvert en 1839 par le géologue Gustav Rose et baptisé pérovskite en hommage au grand minéralogiste russe Lev Aleksevich Von Pervski [7]. Ce terme a ensuite été généralisé pour désigner l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 , des composés ternaires notables pour leurs propriétés fascinantes et leurs multiples applications dans les domaines des semi-conducteurs, de la ferroélectricité, et bien d'autres encore.

La structure des pérovskites se caractérise par la présence d'un cation A, généralement monovalent, de grande taille et de faible charge, d'un cation B, qui peut être un métal de transition ou un cation de petite taille, et d'un anion X, habituellement O^{2-} ou un halogène. Grâce aux diverses combinaisons chimiques envisageables, les matériaux pérovskites exhibent une gamme étendue de propriétés physico-chimiques, ce qui les rend extrêmement utiles dans de nombreux domaines technologiques. La Figure I.1 représente la pérovskite Titanate de Calcium ($CaTiO_3$).



FIGURE I.1 – La perovskite Titanate de Calcium ($CaTiO_3$).

I.1.2 Structure

La formule générale de la pérovskite est ABX_3 [8], où A est un cation, qui peut être un cation inorganique, tel que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ou un cation organique, tel que la pérovskite hybride organique-inorganique, B est un métal cationique (Ti^{4+} , Cd^{2+} , Nb^{2+} , etc.), tandis que X correspond à un anion tel que O^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , etc. La maille élémentaire d'une pérovskite présente une symétrie cubique. Dans ce schéma cristallin, les atomes A se trouvent aux sommets du cube et sont entourés par 12 anions, formant une coordination cubo-octaédrique. Les atomes B se situent au centre du cube et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Quant aux atomes X, ils occupent les centres des faces du cube et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A [9]. De plus, la maille élémentaire des pérovskites dans cette structure comprend 5 atomes (un atome du cation A, un atome du cation B et trois atomes des anions X), ce qui en fait un agencement compact avec une compacité de 74 %, définie comme la proportion d'espace occupée par les atomes de la maille de cette structure.

La structure de la maille élémentaire d'une pérovskite ABX_3 est représentée dans la Figure I.1, où les positions des atomes A, B et X sont données comme suit : A à (0.0.0), B à (0.5, 0.5, 0.5), et les atomes X_1 à (0.5, 0.5, 0), X_2 à (0.5, 0, 0.5), et X_3 à (0, 0.5, 0.5). Le

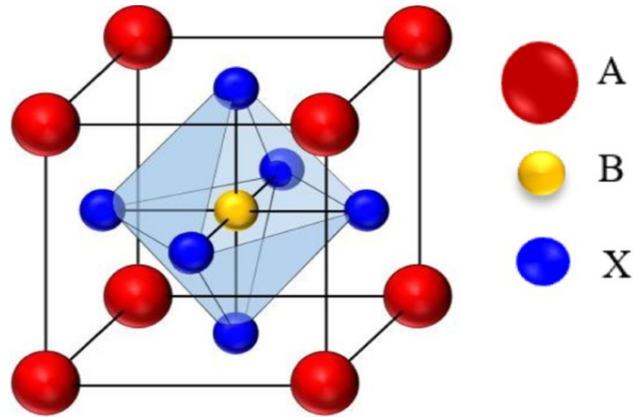


FIGURE I.2 – Maille élémentaires de la structure pérovskite de type (ABX_3).

groupe d'espace de cette structure est $Pm\bar{3}m$ (numéro 221).

I.1.3 Type de structure pérovskites

En fonction de l'occupation des sites A et B, différents types de pérovskites peuvent être définis:

- Les pérovskites simples sont celles où les sites A et B sont chacun occupés par un seul type d'atome. Par exemple, les composés $CaTiO_3$, $BaZrS_3$, $NaTaO_3$, et $CsSnBr_3$ appartiennent à cette catégorie.
- Pérovskites complexes : Ces pérovskites ont l'un des deux sites A ou B occupé par deux types d'atomes, et la répartition des cations peut être aléatoire ou ordonnée, comme les composés utilisés pour fabriquer des condensateurs : $PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$, $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ [10].

I.1.4 Stabilité de la structure

La sélection des atomes occupant les sites des cations A et B dans la structure cristalline des pérovskites est cruciale pour la stabilité de ces composés. En particulier, la relation entre les longueurs des rayons ioniques des cations A et B et de l'anion X, influencée par l'ionicté des liaisons et la différence d'électronégativité entre les cations et les anions, joue un rôle déterminant dans les propriétés de ces matériaux.

I.1. Matériaux pérovskites

I.1.4.1 Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt"

La relation entre les longueurs des sous-réseaux $A - X$ et $B - X$ est cruciale pour déterminer les propriétés de ces matériaux. Dans la structure idéale, où les atomes sont en contact, la distance $B - X$ est de $\frac{a}{2}$ (où a est le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance $A - X$ est de $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Cette relation est souvent décrite par l'égalité suivante :

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

La structure cubique est maintenue même lorsque les atomes ont des rayons ioniques qui ne respectent pas précisément cette égalité. En 1926, Goldschmidt a introduit un rapport appelé facteur de tolérance (t) [11], définis comme une mesure de la déviation par rapport à la structure cubique idéale des pérovskites, tel que :

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

r_A , r_B et r_X sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et X. Cela est vrai pour la température ambiante et les rayons ioniques empiriques [12]. Les rayons ioniques utilisés pour calculer les valeurs « t » ont été déterminés empiriquement et sont donnés dans les tableaux de Shanon et Prewitt [13]. Le matériau pérovskite reste structurellement stable tant que cette valeur est contenue dans l'intervalle suivant : $0.75 < t < 1.06$ [14]. Le Tableau I.1 illustre les différentes structures cristallines possibles en fonction de la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

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

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$
Ilménite	$0.75 < t < 0.90$	$0.90 < t < 0.95$	$0.95 < t < 1.06$	Hexagonal
	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	

Il convient également de souligner que le facteur de tolérance (t) ne constitue pas une indication suffisante pour prédire la stabilité d'un composé de formule ABX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$). Il est aussi nécessaire de prendre en compte le facteur d'octaèdre (μ), qui intègre les rayons ioniques de l'atome B et de l'halogène dans un octaèdre selon l'équation suivante:

I.1. Matériaux pérovskites

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (\text{I.3})$$

D'après les observations empiriques, un composé de formule chimique ABX_3 peut adopter une structure de pérovskite lorsque le facteur de tolérance est compris entre 0.7 et 1.1, et que le facteur octaédrique dépasse 0.4 [15].

I.1.4.2 Ionicté des liaisons

La stabilité thermique de la structure pérovskite ABO_3 peut être évaluée en utilisant l'ionicté de la liaison anion-cation ou le caractère ionique moyen de la structure, tel que décrite par l'équation I.4. Cette évaluation se base sur la différence d'électronégativité selon l'échelle de Pauling [16]. Selon cette échelle, plus la valeur de $\bar{\chi}$ est élevée, plus le composé est thermiquement stable.

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{I.4})$$

χ_{A-O} et χ_{B-O} représentent respectivement les écarts d'électronégativité entre les cations A et B et leurs atomes d'oxygène correspondants.

I.1.5 Les matériaux doubles pérovskites à base d'halogènes

Les halides de pérovskites doubles peuvent être vus comme l'alternance de deux pérovskites simples (ABX_3) et ($A'B'X_3$) le long des trois directions cristallographiques. Cette structure a été proposée pour la première fois par Ward et Longo [17] en 1961. Leur formule générale est $AA'B'B'X_6$, où A et A' peuvent être des métaux alcalins, alcalino-terreux ou des lanthanides, tandis que B et B' sont des métaux de transition ou des métaux alcalino-terreux. Souvent, A et A' sont identiques, et dans ce cas, la formule générale de la double pérovskite est ($A_2BB'X_6$), représentant une double pérovskite avec un ordre spécifique sur le site B. De même, pour les composés à double pérovskite ordonnés sur le site A, la formule générale est $AA'B_2X_6$. Dans ces composés, les sites B à coordinance 6 accueillent en alternance les deux cations (B et B'), entourés par des halogènes et formant des octaèdres BX_6 et $B'X_6$ connectés par leurs sommets. Le cation A, quant à lui, à coordinance 12, occupe le centre du cuboctaèdre formé par ces octaèdres (Figure I.3-(a)). Cette structure peut également être interprétée comme une structure cubique de cations A à faces centrées par des halogènes, où les cations B et B' occupent alternativement le centre des sites octaédriques (Figure

I.3-(b)) [18].

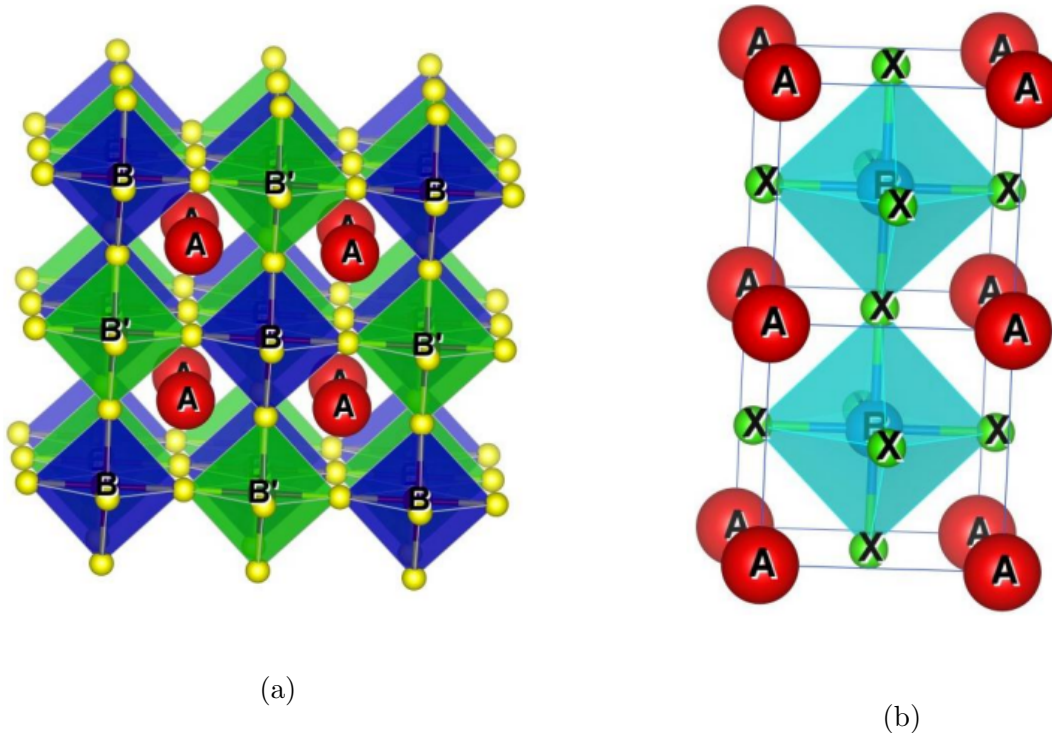


FIGURE I.3 – Diagramme structural d'une pérovskite double $A_2BB'X_6$; a) Vue en réseau d'octaèdres BX_6 et $B'X_6$ alternants, remplis par les cations A dans les cavités cuboctaédriques. b) Vue comme réseau cubique de cations A, où les anions X forment les faces et les centres (sites octaédriques) sont alternativement occupés par B et B'.

I.1.5.1 Stabilité de la structure

La stabilité des pérovskites simples et doubles est grandement influencée par des facteurs externes tels que la température et la pression. De plus, deux facteurs intrinsèques jouent également un rôle crucial : les rayons ioniques et la différence d'électronégativité entre les cations et l'halogène. Outre les dissymétries structurales, les pérovskites peuvent également s'écarter de la structure idéale en exhibant des défauts électroniques et ioniques.

Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt"

Grâce à Goldschmidt, il est possible d'établir une relation entre les rayons ioniques des éléments formant une structure pérovskite simple. Cette relation, connue sous le nom de facteur de tolérance, permet de caractériser les diverses structures dérivées de la structure pérovskite. Dans la maille d'une pérovskite simple de type ABX_3 , la structure idéale adopte

I.1. Matériaux pérovskites

une configuration cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Dans cette structure, la longueur de la liaison $B - X$ est de $\frac{a}{2}$ (où "a" représente le paramètre de maille), tandis que la distance de la liaison $A - X$ est $\frac{a}{\sqrt{2}}$, comme illustré sur la figure I.4. Cela conduit à l'égalité suivante :

$$1 = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{I.5})$$

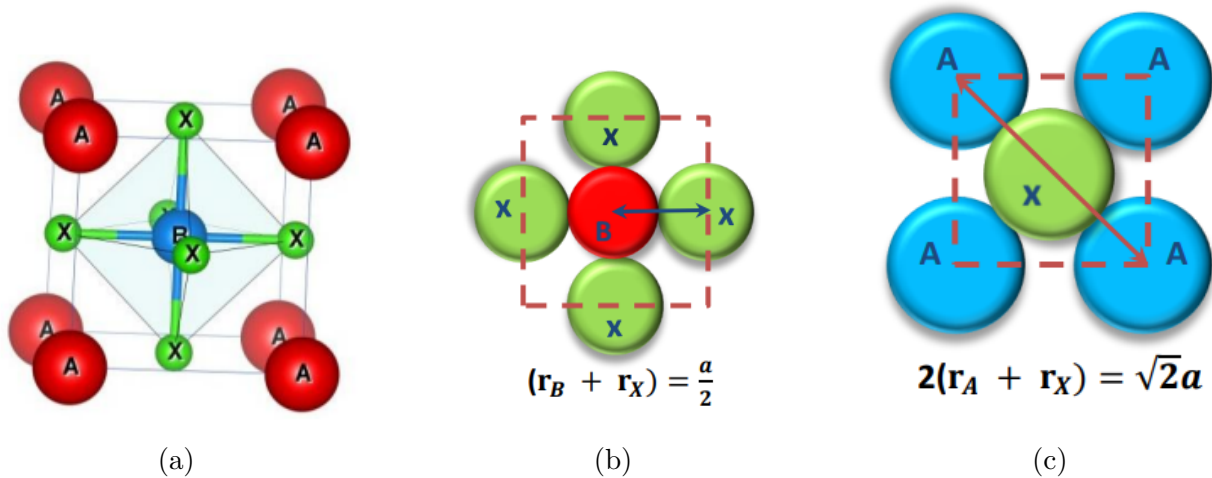


FIGURE I.4 – Calcul de l'expression du facteur de tolérance d'une pérovskite simple : a) Structure de base d'une pérovskite simple. b) Centre de la cellule cubique. c) Face de la cellule cubique.

L'égalité (I.5) n'est pas parfaitement respectée pour tous les composés ABX_3 . Le facteur de tolérance "t" quantifie la déviation par rapport à l'empilement compact idéal des atomes, fournissant ainsi une indication sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des longueurs des liaisons : d_{A-X} (entre A et X) et d_{B-X} (entre B et X). Une valeur de t proche de 1 favorise une structure cubique idéale pour les pérovskites simples. Lorsque la valeur de "t" s'écarte de 1, la maille élémentaire subit une déformation. Pour des valeurs faibles et dans certaines limites, la structure subit des transitions de phase afin de compenser le déséquilibre des tailles des cations. Cette compensation se produit généralement par l'inclinaison des octaèdres BX_6 de la pérovskite, entraînant la formation de structures cristallines distinctes [19–21]. Pour les pérovskites doubles ordonnées de type $A_2BB'X_6$, qui contiennent deux cations différents sur les sites B, la relation (I.6), applicable aux pérovskites simples ou doubles, permet de calculer le facteur de Goldschmidt en remplaçant la longueur de la liaison $B - X$ par la moyenne des longueurs des liaisons $\langle B - X, B' - X \rangle$, ce qui donne :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2}d_{B-X}} \quad (\text{I.6})$$

Ce facteur évalue l'écart par rapport à l'empilement compact idéal des atomes, fournissant ainsi une indication sur la stabilité de la structure en fonction des rayons des ions A, B, B', et X₆.

Ionicité des liaisons des halides pérovskites

D'après l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre les ions dans une structure pérovskite donne une indication sur sa stabilité [16].

$$\Delta E = \bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{I.7})$$

Pour les pérovskites doubles, cette relation prend la forme suivante :

$$\Delta E = \bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X} + \chi_{B'-X}}{3} \quad (\text{I.8})$$

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

Les structures pérovskites gagnent en stabilité avec un caractère ionique accru des liaisons cation-anion X. Il est essentiel de reconnaître que les pérovskites ne sont pas entièrement ioniques, car leurs liaisons possèdent un caractère covalent notable qui peut rivaliser avec leur caractère ionique. Étant donné que ces liaisons ioniques sont directement liées au matériau composite, le facteur de tolérance, calculé à partir des valeurs tabulées des rayons ioniques, peut ne pas toujours être très précis. L'utilisation de valeurs tabulées permet uniquement de prédire la stabilité et les distorsions structurelles possibles d'un composé.

I.2 Cellule solaire

I.2.1 Une brève histoire de la cellule solaire

En 1839, le physicien français Edmond Becquerel découvrit l'effet photovoltaïque. Edmond Becquerel constata que l'exposition à la lumière d'un système composé de chlorure d'argent (AgCl) entre deux électrodes de platine pouvait produire un courant électrique [22].

I.2. Cellule solaire

Quelques décennies plus tard, Adam et Day furent les premiers à démontrer l'effet photovoltaïque dans le sélénium, un matériau semi-conducteur [23]. En 1905, Albert Einstein publia une théorie expliquant le phénomène de l'effet photoélectrique. En 1921, il reçut le prix Nobel de physique pour ses travaux sur l'effet photoélectrique [24].

Durant les années 1950, les rendements des cellules solaires augmentèrent constamment. En 1954, D. Chapin, C. Fuller et G. Pearson développèrent la première cellule solaire en silicium avec une jonction p-n, atteignant un rendement de 6 % [25]. Cette même année, l'effet photovoltaïque fut également observé dans des cristaux de sulfure de cadmium (CdS) [26].

Plus récemment, les premières utilisations pratiques des cellules solaires ont été dans le domaine spatial/aérospatial. Le satellite artificiel Explorer 6, lancé en 1959, et le premier satellite de télécommunications Telstar 1, lancé en 1962, étaient tous deux équipés de panneaux solaires en silicium. En raison de son coût très élevé à l'époque, cette technologie ne pouvait pas être commercialisée à grande échelle. On n'a commencé à intensifier la recherche d'alternatives aux énergies fossiles qu'avec la crise pétrolière des années 1970. Depuis lors, le coût de la technologie photovoltaïque ne cesse de diminuer.

En 1971, l'équipe dirigée par Z. Alferov a proposé la première cellule solaire à base de semi-conducteur du groupe III-V, utilisant l'arséniure de gallium (GaAs) [27]. Sept ans plus tard, H. J. Hovel et J. M. Woodall ont fabriqué une cellule solaire à base de GaAlAs/GaAs, atteignant un rendement de 20 % [28]. Sous la direction de D. E. Carlson, le groupe a obtenu un rendement de 2,4 % avec une cellule en silicium amorphe, ouvrant la voie au développement des cellules solaires à couches minces [29].

Les premières cellules solaires tandem monolithiques ont été produites par Lodowise et ses collègues en 1982. En principe, ce type de montage peut dépasser la limite Shockley-Queisser définie pour les batteries simples (voir ci-dessous) [30]. En 1985, le rendement des cellules simples à base de silicium atteignait 20 % [31]. Cette technologie reste aujourd'hui la norme et domine toujours le marché.

C. W. Tang, a signalé la première cellule solaire organique à faible coût en 1986 [32]. Quelques années plus tard, O'Regan et Grätzel ont proposé l'architecture de la cellule solaire à pigment photosensible (dye-sensitized solar cell, DSSC) [33]. Récemment (2009), Kojima et al. testé des cellules solaires DSSC avec de la pérovskite aux halogénures comme couche active [34]. Ces trois types de cellules solaires sont encore en fort développement et devraient être industrialisés à grande échelle et à faible coût.

I.2. Cellule solaire

I.2.2 L'état de l'art du domaine photovoltaïque

Le Laboratoire national des énergies renouvelables (NREL) met régulièrement à jour un graphique montrant l'évolution des rendements records pour la plupart des technologies du secteur photovoltaïque (voir figure I.5). On trouve des cellules solaires à base de silicium et de semi-conducteurs III-V (GaAs), des cellules à couches minces, des cellules multijonctions, etc. Les rendements optimaux sont indiqués en fonction du temps et du laboratoire auprès duquel ces enregistrements ont été obtenus. Plusieurs universités, instituts de recherche et entreprises ont apporté des contributions significatives, comme le NREL, l'EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne), Spectrolab (Boeing), Sharp, Soitec, Sanyo, etc. Cette figure peut être segmentée en trois parties en fonction des rendements photovoltaïques. Au centre se trouvent les cellules solaires "classiques" à base de silicium, GaAs, ainsi que les cellules en couches minces monojonction, offrant des rendements de 21 % à 27 %. En haut de la figure, les cellules solaires multi-jonctions atteignent des rendements de 46 %, mais présentent des coûts de fabrication élevés. En bas, les cellules solaires organiques, à pigments photosensibles (DSSC), et celles à base de pérovskites halogénées affichent des rendements de 11-13 % pour les deux premières technologies, tandis que les cellules à pérovskites halogénées, selon le Professeur Grätzel lors du congrès ABXPV18 à Rennes, atteignent un rendement d'environ 23 %.

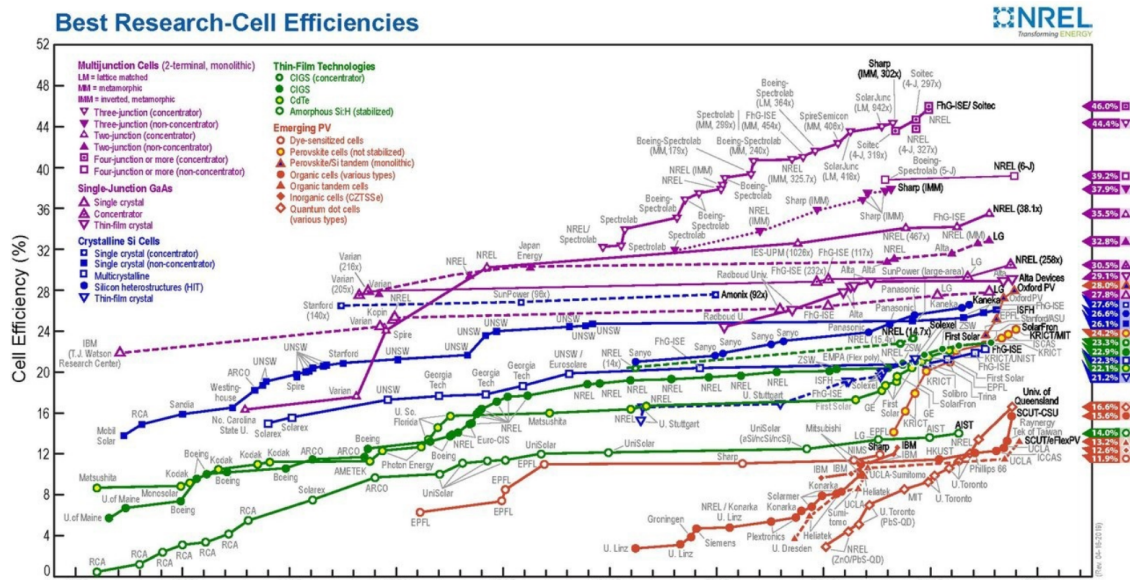


FIGURE I.5 – Évolution des records de rendement pour différentes technologies au fil du temps.

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

Les cellules solaires, ou cellules photovoltaïques, convertissent la lumière du soleil en électricité. Leur principe de fonctionnement repose sur l'effet photovoltaïque. Pour y parvenir, des semi-conducteurs dotés d'une bande interdite intrinsèque (gap) sont utilisés pour absorber la lumière. De manière générale, on peut résumer son mécanisme de fonctionnement en plusieurs étapes : absorption des photons, séparation des charges, transport des charges et collecte des charges (Figure I.6). Dans le cas des cellules pérovskites, la présence de contacts sélectifs permet d'accomplir ces dernières étapes. L'alignement des bandes dépend de la sélection de l'ETM et de la HTM, et un bon alignement des bandes est très important pour un PCE élevé. La bande de conduction de la pérovskite doit être plus élevée que la bande de conduction de la couche d'oxyde ETM, afin que les électrons puissent se déplacer vers la couche ETM sans barrière. Il a été démontré qu'un PCE plus élevé peut être obtenu en utilisant SnO_2 comme couche ETM pour MAPbI_3 , par rapport à TiO_2 comme couche ETM [35].

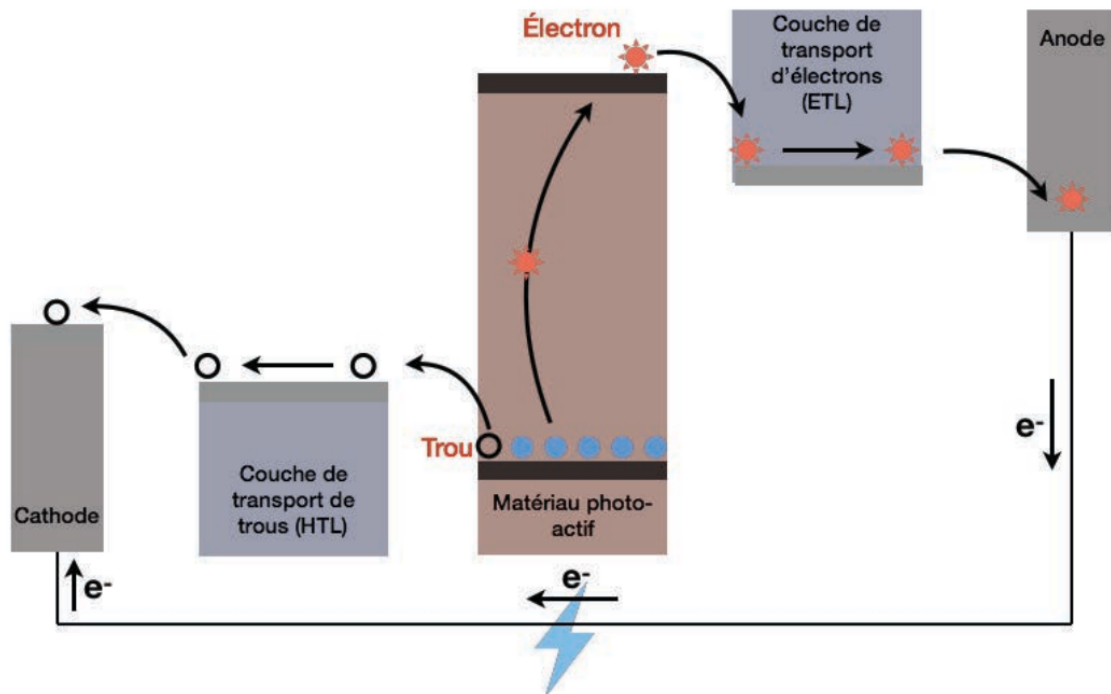


FIGURE I.6 – Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire avec des contacts sélectifs pour les électrons et les trous.

Absorption du photon

Le soleil émet de la lumière sous forme de particules (appelées photons) à différentes fréquences. L'énergie d'un photon (E_{photon}) dépend de sa longueur d'onde λ :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.9})$$

Où, h représente la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, et λ la fréquence. L'absorption d'un photon par le matériau est déterminée par deux facteurs. Le premier est la largeur de la bande interdite (E_{gap}), qui correspond à l'énergie du gap électronique du semi-conducteur. Il existe trois cas possibles :

- Si $E_{\text{photon}} < E_{\text{gap}}$, le photon n'est pas absorbé
- Si $E_{\text{photon}} = E_{\text{gap}}$, le photon est absorbé par le semi-conducteur.
- Si $E_{\text{photon}} > E_{\text{gap}}$, le photon est absorbé par le semi-conducteur, mais la relaxation des porteurs dans les bandes vers les états électroniques proches du gap entraîne une perte d'énergie. L'absorption du photon est aussi déterminée par le coefficient d'absorption du semi-conducteur. Ce coefficient varie en fonction de la longueur d'onde du photon incident et détermine l'épaisseur nécessaire pour une absorption optimale. Par exemple, le silicium est considéré comme un mauvais absorbeur, car il possède un gap indirect [36]. Ainsi, l'épaisseur du silicium doit être de plusieurs centaines de micromètres pour assurer une absorption optimale. Pour les matériaux organiques, une épaisseur de moins d'une centaine de nanomètres peut suffire, ce qui est différent du cas pour d'autres matériaux [37]. Lorsque ces deux conditions sont remplies, les photons exciteront efficacement les électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB).

Ce phénomène a deux conséquences. D'une part, les électrons promus apportent des charges négatives dans la CB et laissent des « trous » chargés positivement dans la VB. Par ailleurs, en raison de l'interaction coulombienne, ces deux charges peuvent former une liaison. Un pair lié d'un électron et d'un trou est également appelée exciton. Il convient de noter que l'énergie de liaison de l'exciton dépend de la constante diélectrique du matériau.

Séparation des charges

En raison de l'interaction excitonique, la séparation efficace des charges générées peut devenir plus complexe. Dans le silicium cristallin, les électrons excités et les trous sont souvent considérés comme des charges libres en raison de l'interaction coulombienne très faible entre

eux [38]. En revanche, pour les semi-conducteurs organiques, la constante diélectrique faible entraîne une énergie de liaison des excitons pouvant atteindre 300 à 500 meV. Ces valeurs, supérieures à l'énergie thermique à 25 °C (25.7 meV), provoquent une localisation des charges et une collecte inefficace [39]. Pour remédier au problème de séparation des charges dans les matériaux organiques, diverses stratégies peuvent être employées. Par exemple, dans les cellules solaires à hétérojonctions volumiques (bulk heterojunctions, BHJ), la séparation des charges se fait via un transfert de charge entre un matériau donneur et un matériau accepteur. Un autre aspect crucial est la force motrice responsable de la séparation des charges. Cette force motrice peut être générée par un champ électrique ou par un gradient de densité électronique. Dans une cellule solaire à base de silicium, la séparation des charges est effectuée par une jonction p-n, formant une zone de déplétion. Dans les cellules organiques ainsi que celles à base de pérovskites, la différence de fonctions de travail aux interfaces entre les matériaux de contact joue le rôle de force motrice.

Transport de charge et la collection de charge

Une fois les charges séparées, il est nécessaire d'assurer le transport et la collecte des électrons et des trous vers les électrodes. Les électrons (ou trous) sont acheminés vers l'anode (ou la cathode), où ils sont ensuite recueillis. Dans les cellules solaires DSSC, les charges générées par le pigment sont transportées vers les électrodes à travers un oxyde du côté n et un électrolyte du côté p. Pour assurer un fonctionnement optimal, les matériaux photoactifs doivent présenter de bonnes propriétés de semi-conducteurs et une longue durée de vie des porteurs de charges. Pendant le transport, il est important de noter que les porteurs de charges peuvent subir une recombinaison, qu'elle soit radiative ou non. Cette caractéristique est habituellement mesurée par la longueur de diffusion, qui représente la distance moyenne parcourue par un porteur de charge avant de se recombiner.

I.2.4 Limite de Shockley-Queisser

Comme mentionné précédemment, seuls les photons dont l'énergie est proche de la largeur de la bande interdite d'un matériau peuvent être absorbés sans perte d'énergie par relaxation dans les bandes. On peut envisager que si le matériau a une faible bande interdite, il absorbe une grande partie du spectre solaire, mais avec une perte significative d'énergie pour les porteurs de haute énergie, sous forme thermique. C'est pourquoi la valeur

I.2. Cellule solaire

de la bande interdite (E_{gap}) est l'une des caractéristiques les plus cruciales pour le rendement d'une cellule solaire. D'autres limitations fondamentales influencent également le rendement, telles que le rayonnement du corps noir, les recombinaisons radiatives inévitables et le facteur de Carnot [40]. Shockley et Queisser ont établi un rendement théorique maximum pour une cellule solaire à jonction simple, en fonction de la largeur de la bande interdite [41]. Cette limite maximale est déterminée en comparant la quantité d'énergie électrique extraite à l'énergie solaire incidente. Dès lors, le rendement théorique maximum atteignable est de 33.7 % pour une bande interdite de 1.37 eV. Plus spécifiquement, une cellule solaire peut convertir 337 W/m² en électricité à partir d'une puissance solaire incidente de 1000 W/m². Il existe plusieurs concepts et architectures de cellules solaires qui dépassent cette limite, comme les cellules solaires multi-jonctions et les cellules solaires à porteurs chauds [42]. Les cellules multi-jonctions utilisent une combinaison de matériaux ayant différentes largeurs de bande interdite. Chaque matériau absorbe la lumière à une longueur d'onde spécifique dans le spectre solaire, générant ainsi du courant. Cela permet d'améliorer le courant total généré par la cellule solaire dans son ensemble. Les cellules solaires à porteurs chauds cherchent à améliorer les performances en capturant les porteurs de charges bien au-dessus de la bande interdite électronique avant leur relaxation vers cette dernière.

I.2.5 Paramètres des cellules solaires

Efficacité quantique

L'efficacité quantique (QE) des cellules solaires est le rapport entre le nombre de photons atteignant la cellule à une longueur d'onde spécifique et le nombre de porteurs que la cellule peut collecter. Supposons que les porteurs soient collectés lorsque tous les photons d'une certaine longueur d'onde sont absorbés. Dans ce cas, le QE à cette longueur d'onde n'est valable que dans une cellule solaire idéale à toutes les longueurs d'onde. L'efficacité quantique devrait idéalement ressembler à la forme carrée illustrée dans la Figure (I.7). Cependant, les effets de recombinaison réduisent le QE de la plupart des cellules solaires. Le QE dépend de deux facteurs critiques liés aux matériaux des cellules. Ces facteurs sont l'absorption et le transport du matériau. Comme la lumière bleue est absorbée près de la surface, une recombinaison frontale importante affectera de manière significative la partie "bleue" de l'efficacité quantique. Par exemple, les porteurs générés près de la surface sont affectés par la passivation de la surface avant. La lumière verte est absorbée de la même manière dans la masse

des cellules solaires.

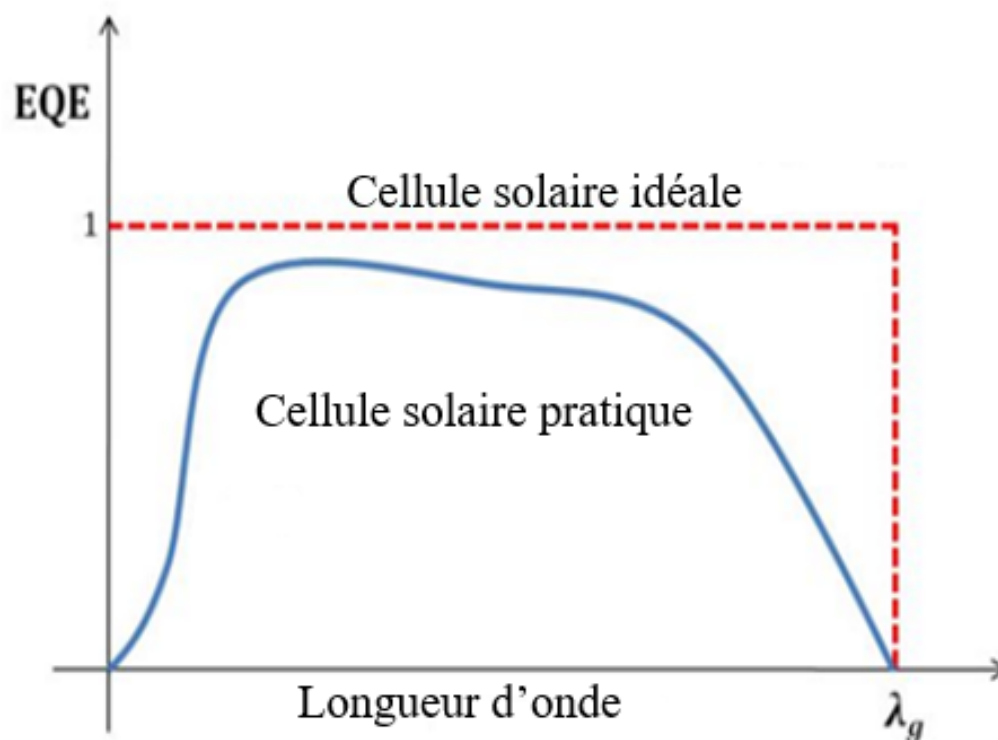


FIGURE I.7 – Rendement quantique des cellules solaires idéales et pratiques.

Courbe J-V

Les données les plus importantes pour décrire les cellules solaires se trouvent dans la courbe J-V d'une cellule solaire, qui peut être utilisée pour calculer le facteur de remplissage (FF), la densité de courant de court-circuit (J_{SC}), le rendement (η) et la tension de circuit ouvert (V_{OC}). L'axe de la densité de courant de la courbe J-V est généralement décalé, le déplaçant dans le premier quadrant, comme le montre la Figure I.8.

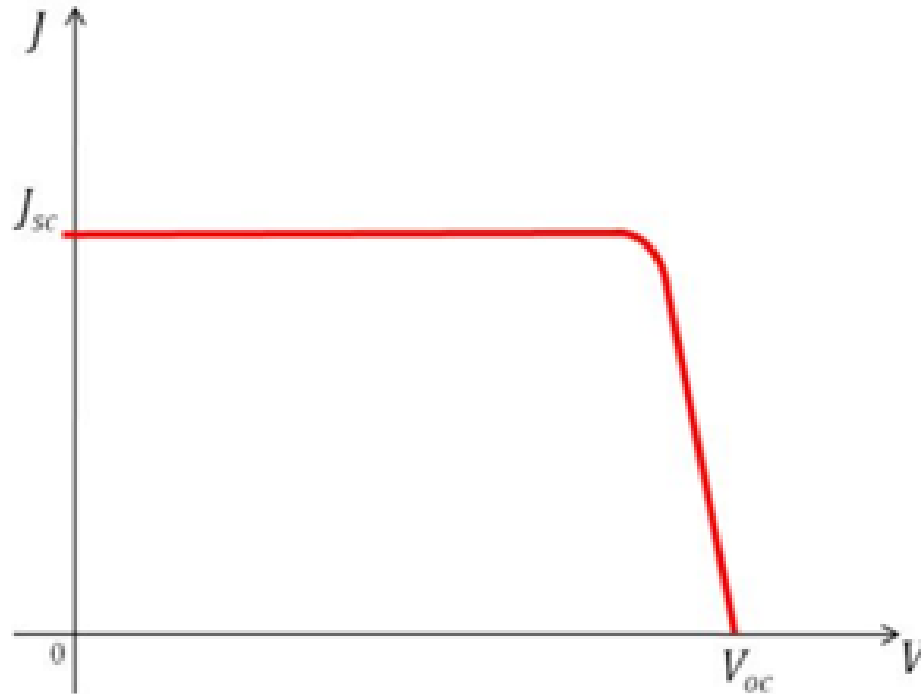


FIGURE I.8 – Courbe J-V de la cellule solaire.

La tension de circuit-ouvert (V_{OC})

La tension la plus élevée à courant nul dans une cellule solaire est appelée tension en circuit ouvert V_{OC} . En mettant à zéro le courant net (J_D) dans l'équation de la cellule solaire, on obtient une équation pour V_{OC} :

$$V_{OC} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (\text{I.10})$$

L'équation ci-dessus montre comment le V_{OC} est basé sur la lumière générée et les courants de saturation de la cellule solaire. Alors que J_{SC} ne varie généralement que légèrement, le courant de saturation peut être d'une ampleur différente. Dans la cellule solaire, la recombinaison affecte de manière significative le courant de saturation. La recombinaison du dispositif peut donc être mesurée par la tension en circuit ouvert. Dans les conditions d'un soleil et d'une masse d'air de 1.5, les tensions en circuit ouvert des cellules solaires au silicium monocristallin de haute qualité peuvent atteindre 764 mV. En revanche, les dispositifs commerciaux en

silicium ont généralement des tensions en circuit ouvert d'environ 690 mV [43].

Densité de courant de court-circuit

Le courant le plus élevé qu'une cellule solaire peut fournir est connu sous le nom de densité de courant de court-circuit (J_{SC}). À tension nulle ($V = 0$), J_{SC} peut être déterminé. $J_{SC} = J_L$ pour une cellule solaire parfaite. J_{SC} dépend de l'intensité de la lumière incidente et de l'efficacité quantique (QE). L'équation ci-dessous illustre cette dépendance :

$$J_L = q \int_0^{\infty} F(\lambda)EQ(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.11})$$

Où $F(\lambda)$ est le flux de photons.

Facteur de remplissage

Le facteur de remplissage (FF) mesure la résistance en série d'une cellule solaire, et donc la qualité de la jonction PN. Elle est exprimée comme le rapport entre la puissance maximale produite par une cellule solaire et le produit de J_{SC} et V_{OC} .

$$\text{FF} = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} \quad (\text{I.12})$$

V_m et J_m représentent respectivement la tension et la densité de courant à la puissance maximale, comme le montre la Figure I.9.

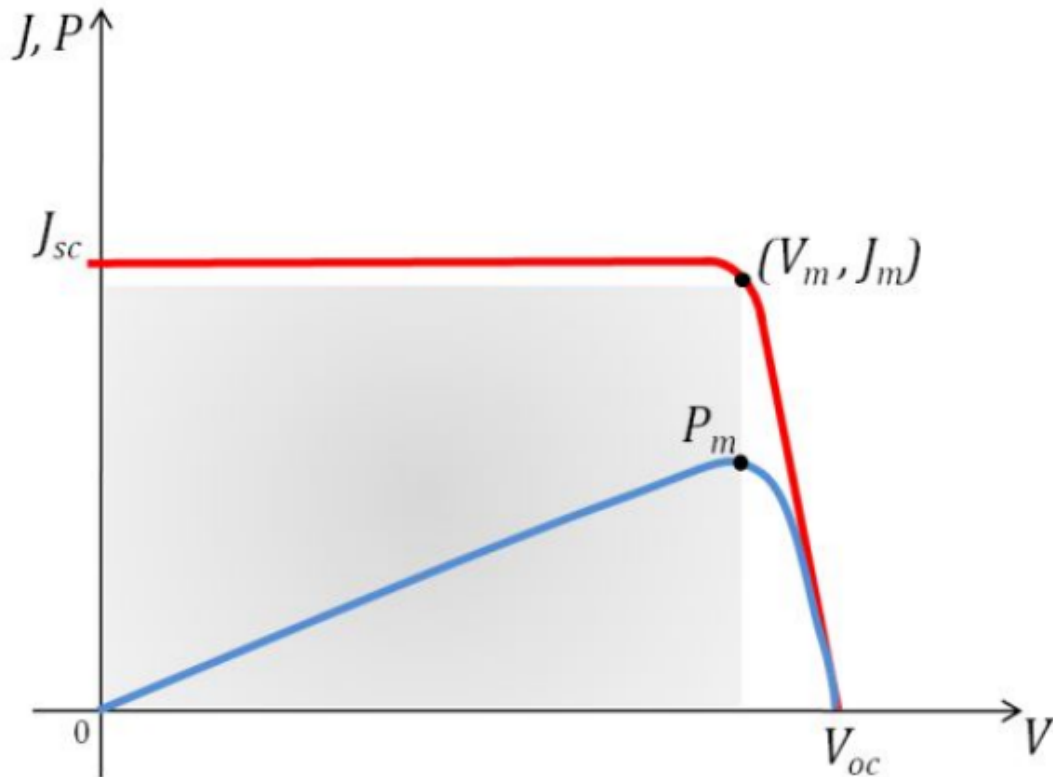


FIGURE I.9 – Variation du courant (ligne rouge) et de la puissance (ligne bleue) des cellules solaires en fonction de la variation de la tension.

Efficacité

Le rendement d'une cellule solaire (η) est le rapport entre sa production d'énergie et l'énergie solaire incidente. C'est peut-être la caractéristique la plus courante d'une cellule solaire. L'efficacité des cellules terrestres est généralement mesurée en utilisant le spectre global de la masse d'air 1.5 à 300 K. L'efficacité est donnée par:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (I.13)$$

Où P_{in} est la densité de puissance d'entrée globale de l'AM 1.5 de 1000 W/m^2 . Les composés semi-conducteurs à faible bande interdite utilisée dans les cellules solaires absorbent davantage de photons de faible énergie, ce qui augmente le J_{sc} . Par conséquent, cela entraînera une augmentation du courant d'obscurité en raison de l'augmentation du courant de

I.2. Cellule solaire

saturation de l'obscurité, comme le montre l'équation suivante:

$$J_0 \propto \exp\left(\frac{-E_g}{KT}\right) \quad (\text{I.14})$$

Une baisse du V_{OC} est généralement associée à une augmentation du courant d'obscurité. D'autre part, les cellules solaires à bande interdite élevée auront un J_{SC} plus faible en raison de la non-absorption des photons de faible énergie. Cependant, en raison de la réduction de la valeur du courant d'obscurité, V sera plus élevé. Il y aura une bande interdite appropriée pour une efficacité maximale puisque le produit de J_{SC} et V_{OC} est lié à l'efficacité d'une cellule solaire.

Effets résistifs

Les résistances parasites typiques des cellules solaires limitent leurs performances en gaspillant de l'énergie. Ces résistances sont connues sous le nom de résistances en série et en dérivation, qui sont incluses dans la Figure I.10. pour donner une image plus réaliste et plus complète du circuit équivalent des cellules solaires.

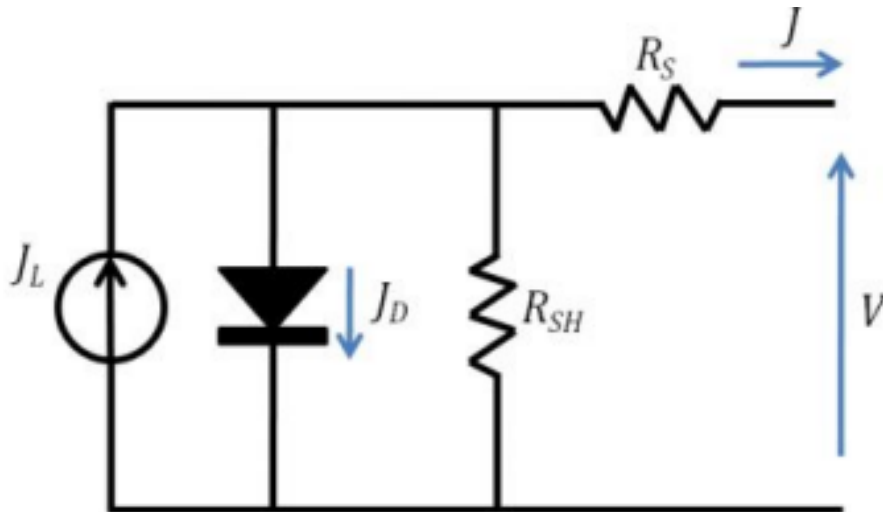


FIGURE I.10 – Circuit équivalent d'une cellule solaire avec résistances en série et en dérivation.

La résistance en série (R_S) résulte de la résistance des contacts métalliques et de la résistance globale du semi-conducteur. Le R_S devrait idéalement être nul. Le R_S a pour effet

I.2. Cellule solaire

direct de réduire la FF et donc l'efficacité. R_S n'a aucun effet sur V_{OC} puisqu'aucun courant ne circule dans la cellule solaire à V_{OC} alors que J_{SC} chute pour un R_S très important. La pente de la courbe $J - V$ au V_{OC} peut être utilisée pour déterminer le R_S . La Figure I.11 illustre les effets de la résistance en série. La résistance de shunt est principalement produite

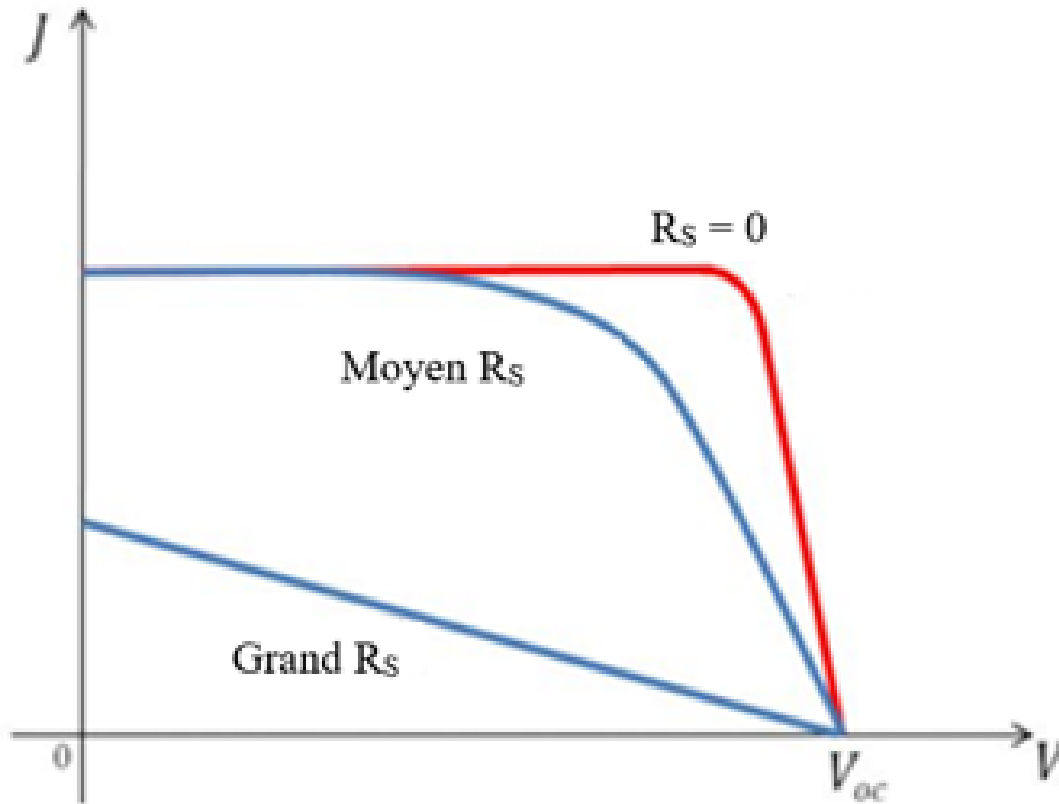


FIGURE I.11 – Effets de la résistance série sur les caractéristiques $J - V$.

par des imperfections de fabrication telles que des courts-circuits partiels de la jonction, en particulier près du bord de la cellule solaire. Le courant J_L généré par la lumière aura une trajectoire différente en raison d'une résistance de dérivation (R_{SH}), qui diminuera le courant à travers la cellule solaire, ce qui entraînera une baisse de la tension à travers la cellule solaire. La Figure I.12 illustre l'impact de la R_{SH} .

$$J = J_L - J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{nKT} \right) - 1 \right) - \frac{V + JR_S A}{R_{SH}} \quad (\text{I.15})$$

Où A est la surface de la cellule solaire.

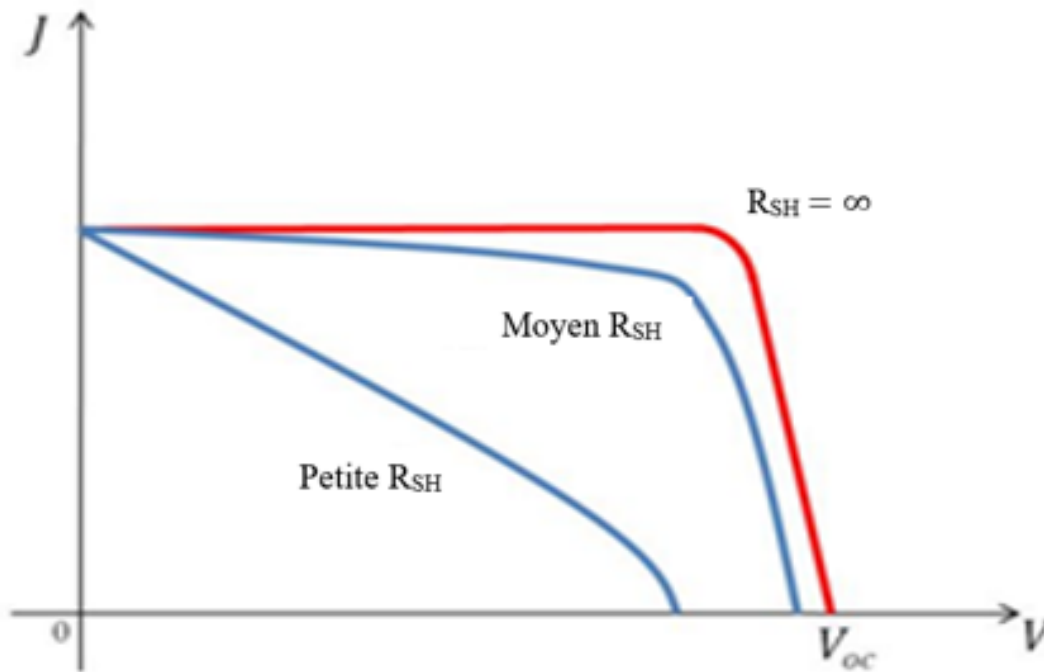


FIGURE I.12 – Effets de la résistance de shunt sur les caractéristiques $J - V$.

I.3 Séparation de l'eau par photocatalyse

Une autre forme d'utilisation de l'énergie solaire est le fractionnement photocatalytique de l'eau, qui produit du H_2 , une source d'énergie propre et renouvelable. Actuellement, la majeure partie de la production de H_2 se fait à partir de combustibles fossiles et le CO_2 est émis en tant que sous-produit au cours du processus [35]. Au fur et à mesure de l'accumulation des connaissances sur le mécanisme de la séparation photocatalytique de l'eau et du développement de nouveaux matériaux, le coût de la séparation photocatalytique de l'eau diminuera et elle pourrait devenir la principale source de production d' H_2 . Comme le montre la Figure I.13, à l'instar des cellules solaires, le photocatalyseur est généralement un semi-conducteur dans le cas de la séparation photocatalytique de l'eau. Les paires d'électrons et de trous sont générées par des photons incidents d'une énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Les électrons et les trous sont alors transportés vers la surface du photocatalyseur et provoquent des réactions d'oxydoréduction avec H_2O . Les électrons

I.3. Séparation de l'eau par photocatalyse

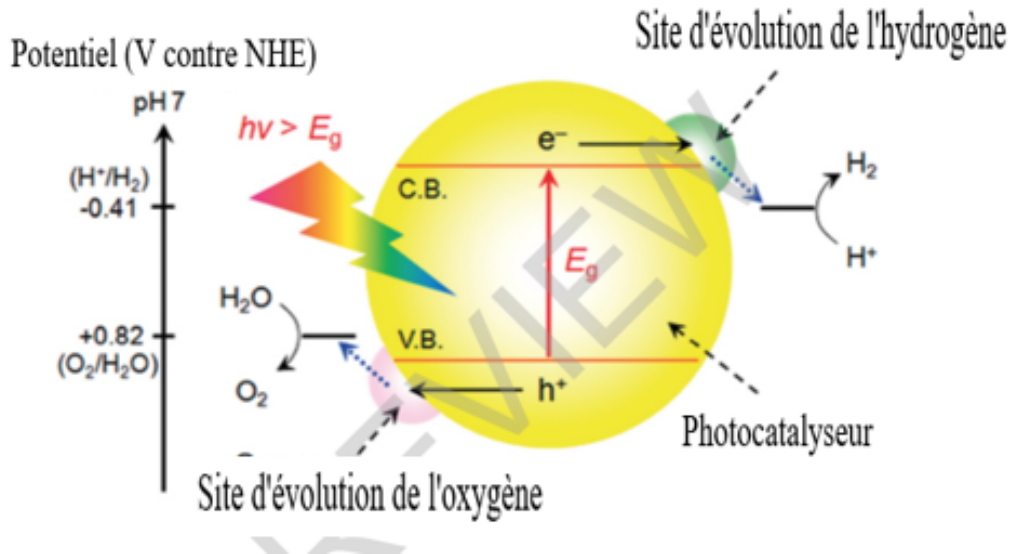


FIGURE I.13 – Diagrammes énergétiques schématisés de la séparation photocatalytique de l'eau.

réduisent H_2O pour former H_2 et les trous oxydent H_2O pour former O_2 . Il est important que la bande de conduction du photocatalyseur soit plus négative que le potentiel redox de H^+/H_2 et que la bande de valence soit plus positive que le niveau redox de O_2/H_2O . La bande interdite du photocatalyseur doit donc être supérieure à 1.23 eV. Pour utiliser autant d'énergie solaire que possible, la bande interdite doit être inférieure à 3.0 eV afin d'utiliser la lumière visible.

Comme pour les cellules solaires, les pertes par recombinaison dans le photocatalyseur entraînent une faible efficacité dans la séparation photocatalytique de l'eau. La perte de recombinaison dominante est causée par les centres de recombinaison fournis par les défauts. Deux approches peuvent contribuer à réduire la perte par recombinaison: 1) l'utilisation de photocatalyseurs de petite taille, de sorte qu'il est plus facile pour les porteurs de se déplacer vers la surface du photocatalyseur; 2) l'augmentation de la qualité du cristal du photocatalyseur afin de réduire la densité des défauts.

Parfois, un co-catalyseur tel que le Pt est nécessaire pour la réduction du H^+ car la bande de conduction des photocatalyseurs à base d'oxyde n'est généralement pas assez élevée pour réduire le H^+ . Il est très difficile de satisfaire aux exigences en matière de structure électronique et de niveaux de bande dans un système photocatalytique unique en une seule étape. Dans un système en Z à deux étapes, deux photocatalyseurs différents sont utilisés

I.3. Séparation de l'eau par photocatalyse

pour l'évolution du H_2 et du O_2 , respectivement. Un couple redox tel que IO_3^-/I^- doit être présent en tant que médiateur redox. Sur les surfaces d'un photocatalyseur, I^- réagit avec les trous pour former IO_3^- et aide H^+ à se réduire pour former H_2 . Sur les surfaces de l'autre photocatalyseur, IO_3^- réagit avec les électrons pour former I_2 et contribue à oxyder H_2O pour former O_2 .

**La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et le
simulateur de capacité solaire unidimensionnelle
(SCAPS-1D)**

II.1 Historique

Pour comprendre les propriétés physico-chimiques d'une molécule ou d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'état des particules responsables de ses propriétés, à savoir les électrons. À cette fin, les premiers travaux en mécanique quantique visaient à trouver une équation, semblable à celle de la mécanique classique, capable de décrire le comportement des électrons dans l'espace et le temps.

En chimie quantique, nous utilisons diverses méthodes et approches pour résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \tag{II.1}$$

Où H représente l'Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde, et E l'énergie du système. Des solutions exactes sont obtenues pour les systèmes les plus simples, tels que les atomes d'hydrogène. Cependant, l'équation ne peut pas être résolue analytiquement pour des systèmes comportant plus de deux particules. Des approximations et des méthodes numériques permettent de surmonter cette difficulté en fournissant des solutions acceptables à l'équation de Schrö-

II.2. Equation de Schrödinger

dingier. L'une des premières méthodes approximatives pour calculer les fonctions d'onde et les énergies d'un grand système a été introduite par Hartree en 1927 [44]. Dans cette méthode, les électrons sont considérés comme indépendants et n'interagissent qu'avec le champ statique moyen créé par les autres électrons. Quelques années plus tard, Fock a introduit le principe d'exclusion de Pauli en utilisant une représentation de la fonction d'onde basée sur un déterminant de Slater, afin de prendre en compte le principe d'antisymétrie [45]. La même année, une autre approche sont proposée par Thomas [46] et Fermi [47], ensuite améliorée par Dirac [48], où un système à plusieurs corps n'est pas caractérisé par sa fonction d'onde mais par sa densité électronique [49]. Cela réduit considérablement le nombre de variables, simplifiant ainsi le problème. En effet, pour un système à N corps, la fonction d'onde possède 3N degrés de liberté pour les variables d'espace, tandis que la densité électronique n'en a que trois. La question suivante est de savoir si la densité est suffisante pour décrire la structure électronique du système. Cela a été prouvé par Hohenberg et Kohn en 1964 pour l'état fondamental du système [50]. Un an plus tard, Kohn et Sham ont proposé une méthode permettant de calculer réellement la densité, en introduisant une fonction d'onde pseudo-électronique unique qui a permis de reformuler le problème de manière simple. Ainsi, les simulations DFT sont devenues cohérentes et réalisables, et elles représentent aujourd'hui l'une des méthodes les plus efficaces pour calculer la structure électronique de la matière.

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de base utilisée pour décrire la structure électronique d'un système comportant plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [51]. Elle s'appelle l'équation de Schrödinger et s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

Le problème général peut être formulé comme une équation décrivant le mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) découle des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) en fonction de la charge des

II.3. Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger

particules (noyaux et électrons).

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_e &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons,} \\ \mathbf{V}_{n-n} &= \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux,} \\ \mathbf{V}_{e-n} &= -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,} \\ \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} &= \mathbf{V}_{e-e} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,} \\ \mathbf{T}_n &= -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} : \text{l'énergie cinétique des noyaux.} \end{aligned}$$

La résolution de l'équation (II.2) mène à un problème à N corps.

Plusieurs théories existent pour résoudre ce problème, telles que la théorie de la DFT et la théorie de Hartree-Fock, qui sont parmi les plus couramment utilisées. Toutes ces théories reposent cependant sur deux approximations fondamentales, en raison de l'impossibilité de résoudre le problème de manière exacte. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer).
- Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

II.3 Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette approche est justifiée par la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, les noyaux étant beaucoup plus lourds et donc considérés comme fixes. Ainsi, l'énergie cinétique \mathbf{T}_n des noyaux sont négligés et l'énergie potentielle entre les noyaux \mathbf{V}_{n-n} devient une constante, que l'on peut choisir comme nouvelle référence pour les énergies.

L'hamiltonien total devient :

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{T}_e \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est dite adiabatique, car elle permet de dissocier le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.3. Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger

On pourra ultérieurement introduire \mathbf{T}_n et \mathbf{V}_{n-n} pour traiter le problème des vibrations du réseau (phonons), en supposant cependant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique et les modes de vibration.

II.3.2 Approximation de Hartree

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Ainsi, le problème évolue d'une interaction de répulsion entre paires d'électrons à celui d'une particule évoluant dans un champ électrostatique moyen, généré par la distribution de charge des autres électrons et des noyaux. Cette approximation réduit le problème à celui de N corps en interaction, transformant le problème en celui d'électrons indépendants. La fonction d'onde globale de N électrons, $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, se décompose alors en un produit de fonctions d'onde mono-électroniques, $\Psi_i(r_i)$.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdots \psi(r_N) \quad (\text{II.5})$$

Il s'agit d'une équation auto-cohérente pour une particule unique, utilisée pour décrire approximativement la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est la suivante [44, 52] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

L'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$, généré par l'ensemble des électrons voisins formant une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$.

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.7})$$

Les fonctions propres obtenues à partir de la solution permettent de déterminer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

II.3. Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger

La relation entre densité et potentiel est dérivée de l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0} \quad (\text{II.9})$$

Où ε_0 est la permittivité du vide.

Le potentiel subi par l'électron dans le champ de tous les noyaux α (interaction électron-noyaux) est : $V_{\text{ext}}(\vec{r})$

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (\text{II.10})$$

Enfin, on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions : Ou :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Cette approche a fourni une solution auto-cohérente au problème du système physique, où la fonction d'onde et la densité électronique sont interdépendantes. L'équation est désormais plus simple à résoudre, mais les résultats ne sont pas très précis en raison de l'oubli du principe d'exclusion de Pauli et du spin des électrons. Cela nécessite le recours à d'autres approximations pour mieux prendre en compte ces aspects.

II.3.3 Approximation de Hartree – Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. On peut donc considérer la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme représentant le reste des interactions électroniques. Parmi ces interactions manquantes se trouve l'interaction d'échange [53].

Il s'agit de l'effet qui reflète l'antisymétrie de la fonction d'onde lors de l'échange des coordonnées de deux électrons quelconques, ce qui permet de décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité suivante :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.12})$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e})$: est la fonction d'onde du système à N corps, obtenue par combinaison linéaire de fonctions mono électroniques. En 1930, Fock [45] a suggéré de tenir compte de l'antisymétrie globale pour appliquer le principe d'exclusion de Pauli. Il est nécessaire d'inclure toutes les permutations possibles. Pour ce faire, cette approche utilise la

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

méthode des déterminants de Slater [54], où la fonction d'onde multiélectronique est décrite comme suit :

$$\psi_e = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_n(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

N est le facteur de normalisation pour les spin-orbitales orthonormées.

L'approximation de Hartree – Fock est considérée comme une approche permettant de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système quantique pour de nombreux systèmes de particules. Néanmoins, l'approximation de Hartree – Fock est extrêmement gourmande en ressources informatiques pour les grands systèmes moléculaires. C'est pourquoi des méthodes efficaces et moins gourmandes en ressources informatiques sont nécessaires.

II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul de la structure électronique développée par Hohenberg et Kohn en 1964, puis par Kohn et Sham en 1965. Son objectif est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. En effet, la DFT simplifie un problème quantique à N corps en un problème monocorps. Cette approche repose principalement sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [55, 56] :

- L'énergie totale de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle unique de la densité de particules ρ , pour un potentiel extérieur V_{ext} donné.
- La fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à plusieurs particules atteint un minimum correspondant à l'état fondamental et à la densité de particules de cet état.

Autrement dit, il existe une correspondance entre l'énergie totale du système et la densité électronique.

La DFT a été initialement développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). Par la suite, la théorie a été étendue au domaine relativiste (équation de Dirac).

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont démontré qu'il

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$, permettant de représenter le potentiel comme une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamental. Ainsi, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique, soit :

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

Ce théorème constitue le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique son nom. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock, où l'énergie totale du système dépend de la fonction d'onde, l'énergie totale dans la DFT est une fonctionnelle de la densité électronique.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de manière unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, il est possible de déterminer l'opérateur hamiltonien, et, à partir de cet hamiltonien, de calculer les diverses propriétés du matériau.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont démontré (en se basant sur le principe variationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

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

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est formulée comme suit :

$$\mathbb{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

Où V_{ext} désigne le potentiel externe agissant sur les particules, et $\mathcal{F}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie comme suit :

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (\text{II.17})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet, via le principe variationnel, de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit aucune indication sur la forme de

$F[\rho(r)]$.

II.4.2 Les équations de Kohn et Sham

En s'appuyant sur l'approximation des électrons indépendants, Kohn et Sham ont converti le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette méthode établit une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif, et celles du système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont préservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn restent également valables. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$ pour le système interactif peut être exprimée comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.18})$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissants, $E_H[\rho(r)]$ correspond au terme de Hartree (qui décrit l'interaction de Coulomb classique entre les électrons via leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle supplémentaire qui représente l'interaction interélectronique, appelée énergie d'échange-corrélation, et $V_{ext}[\rho(r)]$ englobe l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux ainsi que l'interaction entre les noyaux eux-mêmes.

Le dernier terme est déjà présent dans l'équation originale (équation (II.16)), tandis que les trois premiers termes proviennent de l'application de l'approximation des électrons indépendants. Les termes T_0 et E_H sont particulièrement importants pour traiter l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interactifs, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$.

L'équation de Schrödinger monoélectronique à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Où le potentiel effectif est donné par :

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est déterminé par la dérivée de la fonctionnelle suivante :

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.21})$$

Et la densité est obtenue en faisant la somme sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (KS) repose sur deux principes : Tout d'abord, il est nécessaire de choisir une base pour les fonctions d'ondes, qui peut être représentée comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), exprimées sous la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Où : $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les c_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de KS consiste à déterminer les coefficients c_{ij} pour les orbitales occupées afin de minimiser l'énergie totale, en appliquant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz. Résoudre les équations de KS aux points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Il est important de noter que les fonctions d'onde partielles ψ_i et les énergies partielles ϵ_i ne sont pas les fonctions d'onde et les énergies des électrons. Seule la densité électronique totale et l'énergie totale représentent la densité et l'énergie du système dans son état fondamental.

Deuxièmement, cette résolution s'effectue de manière itérative à l'aide d'un cycle appelé champ auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF), illustré par l'organigramme de la figure (II.1). On débute en injectant la densité de charge initiale afin de diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = 0 \quad (\text{II.24})$$

Où : H désigne la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Ensuite, la nouvelle densité de charge R est construite à partir des vecteurs propres de cette équation séculaire, en utilisant la densité de charge totale. Celle-ci peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées en utilisant l'équation (II.22).

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.25})$$

Où : i représente la i^{eme} itération et α est un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure d'itération peut se poursuivre jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

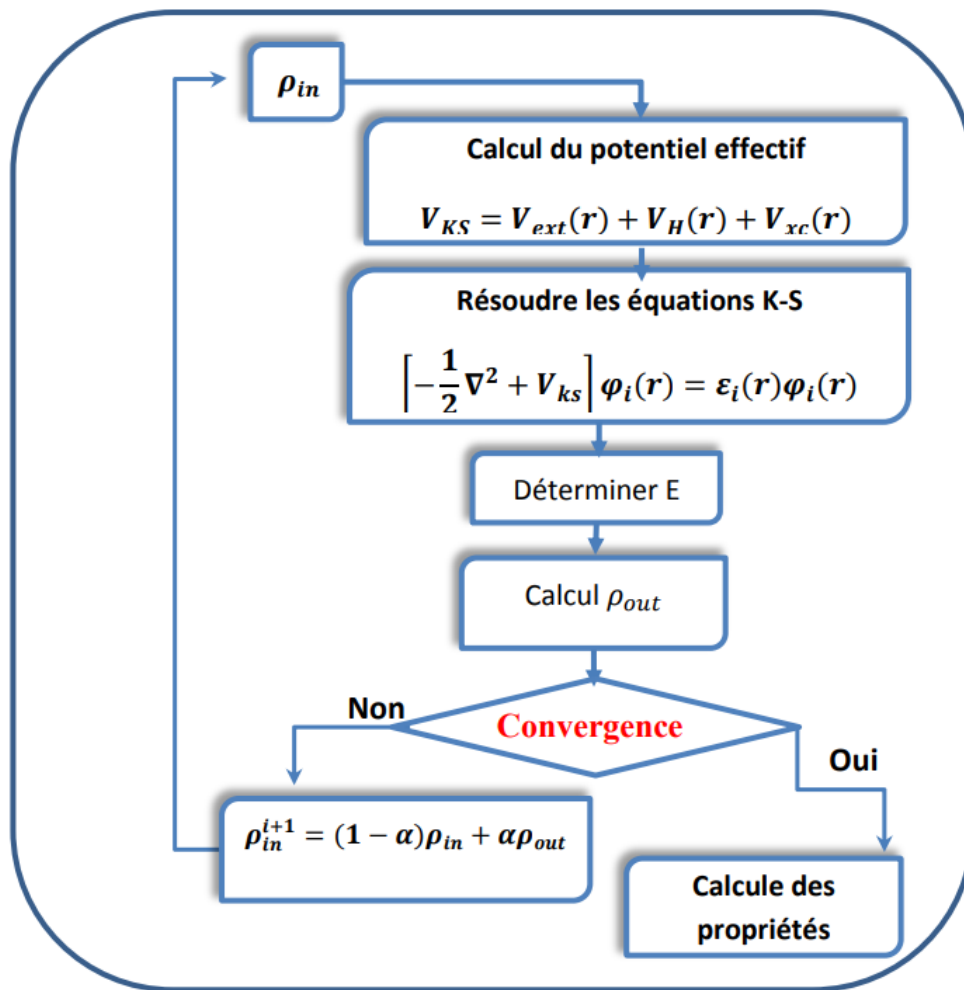


FIGURE II.1 – Cycle auto-cohérent de la théorie de DFT.

II.4.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme la fonctionnelle d'échange-corrélation regroupe tous les termes inconnus issus de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination requiert l'utilisation d'autres approximations.

Les effets inclus dans le terme de la fonctionnelle d'échange-corrélation se divisent en trois catégories.

- L'effet d'échange, également appelé corrélation de Fermi, découle de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il signifie que deux électrons ayant le même spin ne peuvent jamais se trouver au même endroit. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et n'implique pas la charge de l'électron. La théorie de Hartree-Fock en tient compte naturellement grâce à l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .

- La corrélation coulombienne se produit en raison de la charge des électrons. Elle est liée à la force répulsive des électrons $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, cela n'a rien à voir avec la rotation. La théorie Hartree-Fock ignore cet effet.

- La correction de l'auto-interaction vise à rectifier les erreurs résultant de la formulation des fonctions d'onde électroniques en termes de particules indépendantes, en assurant un comptage précis du nombre de paires d'électrons.

La théorie de la DFT intègre, en plus des effets précédemment mentionnés, la correction du terme d'échange cinétique. En effet, bien que la densité du système fictif soit identique à celle du système réel, l'énergie cinétique obtenue diffère de l'énergie réelle en raison de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur plusieurs approximations.

II.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation dépendent uniquement de la valeur locale $\rho(r)$, traitant ainsi un système non homogène comme s'il était homogène.

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

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

Où : ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange-corrélation dépend des deux densités de spin, haute et basse :

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\mathbf{S} \uparrow \cdot \mathbf{S} \downarrow] = \int E_{xc}^{\text{hom}}(\mathbf{S} \uparrow \cdot \mathbf{S} \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.27})$$

Où : E_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est entièrement locale. Cette énergie est décomposée en deux termes :

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (\text{II.28})$$

Où : $E_x(\rho)$ représente l'énergie d'échange et $E_c(\rho)$ représente l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ peut être constante, mais elle est généralement déterminée par des méthodes de paramétrage telles que celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, ainsi que Perdew et Wang.

II.4.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les limitations de la méthode LDA, l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) prend en compte des fonctions d'échange-corrélation qui dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. La fonctionnelle d'échange-corrélation se présente sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

Il existe plusieurs versions de la GGA, dont les plus renommées sont les suivantes :

- PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992.
- PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996.
- Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003.
- WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006.
- EV-GGA introduite par Engel et Vosko.

II.4.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Comme indiqué ci-dessus, les méthodes LDA et GGA sous-estiment généralement la bande interdite électronique des semi-conducteurs et des isolants. Par conséquent, ils sous-estiment les propriétés électroniques dont dépendent les propriétés optiques et toutes les

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

autres propriétés. C'est pourquoi, en 2006, Becke et Johnson ont proposé une version du potentiel d'échange basée sur la méthode du potentiel optimisé [57]. Cette version du potentiel d'échange a été modifiée par Tran et Blaha en 2009 afin de devenir par la suite un potentiel effectif optimisé. Le formalisme du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) est appelé le potentiel de Becke-Johnson modifié de Tran-Blaha (TB-mBJ) [58]. L'échange BJ est utilisé en conjonction avec la corrélation LDA ou GGA. Le potentiel TB-mBJ s'est avéré être le potentiel d'échange parfait avec une meilleure précision et permettant d'obtenir un excellent accord avec les résultats expérimentaux. Le potentiel TB-mBJ s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\frac{\sqrt{t_\sigma(r)}}{\sqrt{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.30})$$

Où : c est un paramètre dépendant du système qui peut s'écrire comme suit :

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

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0,012$ et $\beta = 1,023$ Bohr) obtenus selon l'ajustement des résultats expérimentaux, et V_{cell} est le volume unitaire de la cellule.

Le terme $V_{x,\sigma}^{BRJ}(r)$ représente le potentiel de Becker-Roussel qui a été proposé à l'origine pour modéliser le potentiel de Coulomb en 1989. Le potentiel de Coulomb en 1989 correspondant au trou d'échange exact, il est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.32})$$

Où σ est la notation de spin tandis que le terme $b_\sigma(r)$ peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.33})$$

Les termes de densité électronique et de densité d'énergie cinétique sont présentés comme suit, respectivement :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II.34})$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla\phi_{i,\sigma}^*(r)\nabla\phi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.35})$$

II.4.5 Les effets relativistes

La mécanique quantique non-relativiste, telle que décrite par l'équation de Schrödinger, s'est avérée efficace pour l'étude des solides constitués d'éléments légers, où la vitesse des électrons est faible comparée à celle de la lumière. En revanche, pour les éléments lourds, les effets relativistes deviennent significatifs et ne peuvent être ignorés. Ces effets relativistes se manifestent sous quatre formes :

- Augmentation de la masse d'un électron avec sa vitesse ($v \rightarrow c$) et son impact sur le calcul des énergies des orbitales.
- Le décalage de Darwin est causé par les mouvements faibles et irréguliers d'un électron autour de sa position principale.
- Le couplage spin-orbite correspond à l'interaction entre le moment magnétique de spin (s) d'un électron et le champ magnétique créé par le moment magnétique orbital (l).
- L'effet relativiste indirect des électrons de cœur sur les électrons de valence est causé par la modification du potentiel électrostatique due à la relativité des électrons de cœur.

Une description relativiste de la mécanique quantique est formulée dans l'équation de Dirac :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) + \beta mc^2 + qV \right) \Psi \quad (\text{II.36})$$

Où : p représente l'opérateur d'impulsion, A représente l'opérateur du potentiel vecteur, V représente l'opérateur du potentiel scalaire, et α et β désignent les matrices de Dirac 2×2 .

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

Dans ce contexte, σ désigne les matrices de Pauli 2×2 , tandis que I représente la matrice identité.

Outre les effets relativistes, l'équation de Dirac prend également en compte l'effet du spin et les corrections liées à la symétrie de structure. Elle s'exprime donc comme suit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - mc^2 \left(\frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc} \right)^4 \right) + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \quad (\text{II.38})$$

Le premier et le deuxième terme correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième terme représente la correction relativiste de l'énergie cinétique (ou de la masse), le quatrième terme indique le couplage spin-orbite, et le dernier terme est la correction de

Darwin.

Il convient de noter que le traitement relativiste complet englobe les trois effets directs, tandis que le traitement relativiste scalaire ne prend en compte que les deux premiers effets.

La mise en œuvre du traitement relativiste dans le code de calcul « WIEN2k » se réalise de la manière suivante.

Dans la région des sphères atomiques :

- Les électrons de cœur sont traités en considérant le relativisme total.
- Les électrons de valence sont traités selon le relativisme scalaire, avec la possibilité d'inclure le couplage spin-orbite dans un cadre variationnel de deuxième niveau.

Dans la région interstitielle :

- Les électrons de valence sont traités de manière non relativiste.

II.5 Le code WIEN2k

Le progiciel WIEN2k est un programme basé sur Fortran et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX, qui permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique sur des solides périodiques [59]. L'ensemble de bases d'ondes planes et d'orbitales locales augmentées à potentiel complet (linéarisé) (FP-LAPW) est utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité [60]. À l'Institut de chimie des matériaux de l'Université de technologie de Vienne, Peter Blaha et Karlheinz Schwarz ont créé WIEN2k. Dès 1990, le code a été mis à la disposition du grand public pour la première fois [60]. Par la suite, WIEN93, WIEN97 et WIEN2k ont été publiés [61]. Le 14 avril 2021, la version la plus récente, WIEN2k 21.1, a été mise à disposition [59]. Plus de 3400 groupes d'utilisateurs en ont acquis la licence et, selon Google Scholar, il y a environ 16 000 citations [59].

Le code WIEN2k est largement utilisé en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Il vous permet de calculer les propriétés des matériaux telles que :

- L'énergie totale (pour faire l'optimisation des structures et équilibres géométriques).
- Les propriétés électroniques : la structure de bande, la densité des états et la densité électronique.
- Les propriétés optiques (indice de réfraction, indice de réflexion, ...).
- Les propriétés magnétiques (moment magnétique) et polarisations de spin.
- Les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique).

- Gradients de champ électronique et les champs hyperfins.
- Spectres d'émission et d'absorption aux RX.
- Les propriétés thermodynamiques (enthalpie,).

Le processus de calcul passe généralement par trois étapes.

II.5.1 L'initialisation

Cette étape, il est nécessaire de saisir les paramètres essentiels en remplissant un fichier d'entrée appelé `case.struct` (où "case" représente le nom du matériau). Ce fichier contient les paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles (α , β et γ).
- Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

Une fois le fichier « `case.struct` » généré, l'initialisation est lancée à l'aide de la commande "`init_lapw`", qui active plusieurs programmes s'exécutant successivement. Ces programmes sont les suivants :

NN est un programme qui fournit, pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins ainsi que les distances les séparant des plus proches. Il permet également de déterminer le rayon atomique de la sphère et de vérifier le chevauchement des sphères muffin-tin. Le fichier de sortie généré par ce programme est appelé "`case.outputnn`".

LSTART est un programme qui génère les densités atomiques et détermine la manière dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande. Il permet également de choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA, GGA, etc.). En outre, ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (cut-off), généralement exprimée en Rydberg (Ry), qui sépare les états de cœur des états de valence.

DSTART génère une densité initiale pour le cycle auto-cohérent (cycle SCF) en superposant les densités atomiques produites par LSTART. Les informations sont ensuite enregistrées dans le fichier « `case.clmsum` ». Pour les systèmes à spin polarisé, DSTART doit être exécuté avec les options `-up` (`-dn`) afin de générer les fichiers « `case.clmup` (`dn`) ».

SGROUP est un programme qui détermine le groupe d'espace de la structure définie dans le fichier `case.struct`, ainsi que les groupes ponctuels de tous les sites non-équivalents.

Il génère également un nouveau fichier structurel avec le type de réseau approprié, nommé `case.struct-sgroup`.

SYMMETRY est un programme qui identifie et enregistre les opérations de symétrie du groupe spatial dans un fichier nommé `case.struct_st`. Ce fichier détermine le groupe ponctuel pour les différents sites atomiques et fournit les nombres quantiques (l, m) des harmoniques sphériques, qui sont ensuite matérialisés dans le fichier `case.in2_st`.

KGEN génère une maille k dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. Il permet de spécifier le nombre de points k dans l'ensemble de cette zone et enregistre cette maille dans le fichier « `case.klist` ».

L'initialisation est une étape cruciale, car pour obtenir de bons résultats, il est essentiel de choisir judicieusement les paramètres de calcul, y compris le nombre de points k. Ces paramètres jouent un rôle clé dans le calcul, influençant à la fois la précision et le temps nécessaire pour le calcul.

K-point : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin, utilisés pour l'intégration selon la méthode des tétraèdres.

II.5.2 Calcul auto-cohérent (Self-Consistent Field) " SCF"

À cette étape, le processus de cycle SCF (« Self Consistent Field ») est lancé et itéré jusqu'à ce que la solution converge. Ce cycle peut être exécuté avec la commande `run_lapw`, tandis que pour les systèmes à spin polarisé, la commande appropriée est `runsp_lapw`.

Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0 : Il génère le potentiel de Poisson pour obtenir le potentiel de Coulomb V_C et le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} , qui sont utilisés comme entrée dans le calcul de la densité électronique totale.

LAPW1 : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et, par diagonalisation, détermine les bandes de valence, ainsi que les valeurs propres et les vecteurs propres associés.

LAPW2 : Il détermine le niveau de Fermi et calcule les expansions des densités d'électrons de valence, comprenant les densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimées par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères MT en conservant uniquement la partie sphérique du potentiel.

MIXER : Calcule la nouvelle densité électronique en combinant les densités des électrons du cœur, des états semi-cœur et des états de valence, afin de produire la densité d'entrée pour l'itération suivante.

II.5.3 Calculs et détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent terminé, il est possible d'examiner les propriétés de l'état fondamental, telles que la densité de charge, la structure des bandes, les propriétés thermodynamiques, les propriétés optiques, et les propriétés thermoélectriques, entre autres. Chacune de ces propriétés est calculée séparément à l'aide d'un programme "paquet", lancé à travers des étapes successives. Les principales étapes du calcul avec le code Wien2k sont illustrées dans l'organigramme présenté à la figure II.2 ci-dessous.

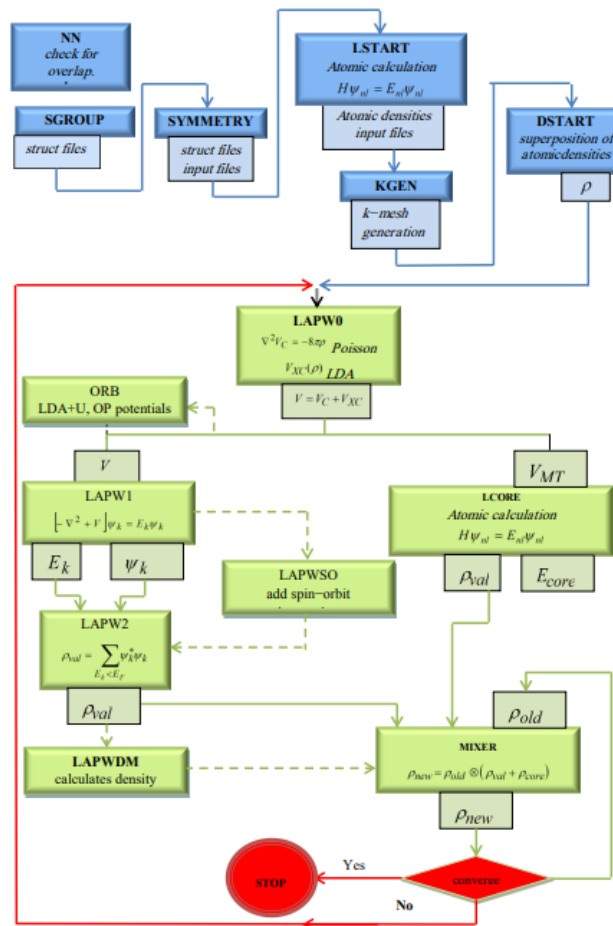


FIGURE II.2 – Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.

II.6 SCAPS

SCAPS « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un programme de simulation unidimensionnelle des cellules solaires, développé par une équipe de chercheurs de l'Université de Gand en Belgique (composée d'Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen et Stefaan Degraeve), destiné à simuler les caractéristiques électriques des dispositifs photoniques, tels que les cellules solaires à couches minces [62–67].

Le SCAPS a d'abord été développé pour modéliser des systèmes photovoltaïques utilisant des semi-conducteurs comme le $CuInSe_2$ et le CdTe. Par la suite, le programme a été étendu pour inclure d'autres types de cellules, telles que les cellules cristallines (Si et GaAs) et les cellules amorphes (a-Si et Si micro-morphe). Il permet ainsi de simuler des cellules solaires composées de jusqu'à sept couches, chacune ayant des propriétés distinctes telles que le profil de dopage, l'épaisseur, la distribution énergétique des niveaux donneurs ou accepteurs, l'absorption optique, etc. Il calcule les bandes d'énergie, les concentrations de porteurs et les courants, les caractéristiques $J - V$, ainsi que les caractéristiques alternatives (capacité et conductance en fonction de V et/ou de la fréquence), et la réponse spectrale (QE). Depuis la version 2.8, SCAPS a également été adapté pour simuler les cellules solaires à gradient [64].

II.6.1 Utilisation du SCAPS

Le programme est structuré en plusieurs panneaux où l'utilisateur peut définir les paramètres ou consulter les résultats calculés [68]. SCAPS analyse la physique du modèle en expliquant les profils de recombinaison, la distribution du champ électrique, les mécanismes de transport des porteurs, ainsi que les densités de courant individuelles. SCAPS se compose de trois principales fenêtres :

II.6.1.1 Fenêtre d'exécution (Action Panel)

La fenêtre d'exécution « Action panel » de SCAPS est disponible dès le lancement du logiciel. Elle se compose de plusieurs blocs, comme illustré à la figure II.3 :

Bloc 1 : permet de définir les conditions de simulation.

- Spécification du point de fonctionnement (température, tension, fréquence).
- Condition d'illumination.
- Résistance.

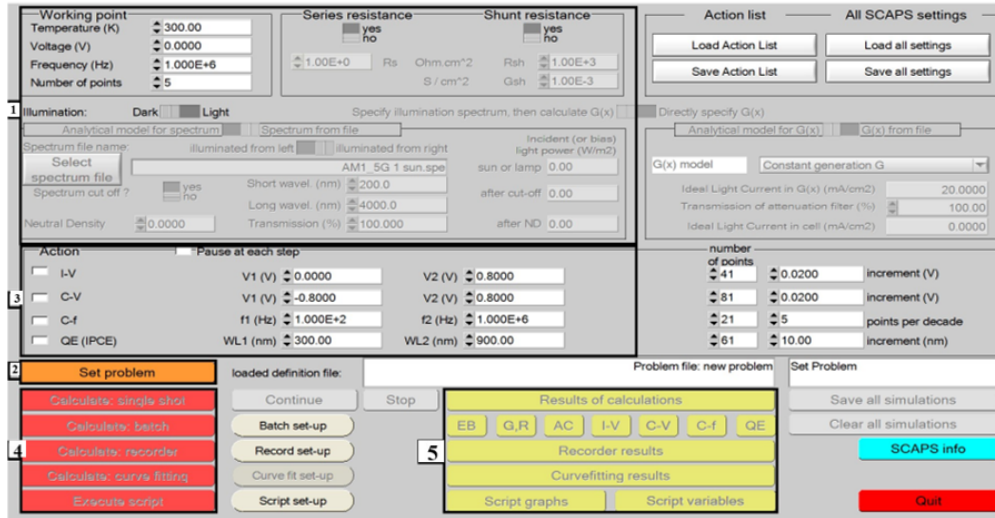


FIGURE II.3 – Fenêtre d'exécution « Action panel » de SCAPS.

Bloc 2 : permet de définir le problème, incluant la spécification de la géométrie, des matériaux, ainsi que toutes les propriétés de la cellule solaire.

Bloc 3 : permet de sélectionner les grandeurs à simuler, telles que la caractéristique I-V, la capacité-voltage, la capacité-fréquence et la réponse spectrale.

Bloc 4 : permet de lancer les calculs.

Bloc 5 : permet une visualisation des résultats.

II.6.1.2 Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement définit les paramètres qui restent inchangés lors d'une simulation et qui sont essentiels pour cette mesure.

- La température T est essentielle pour toutes les mesures. Note : dans SCAPS, seules les variables $NC(T)$, $NV(T)$, les vitesses thermiques, la tension thermique kT , ainsi que leurs dérivées, dépendent explicitement de la température. Vous devez donc saisir les paramètres des matériaux correspondants pour chaque valeur de T .

- La tension V est éliminée dans les simulations I-V et C-V, mais elle représente la tension de polarisation continue dans les simulations C-f et $QE(\lambda)$. SCAPS commence toujours à 0 V et augmente jusqu'à la tension du point de fonctionnement en un nombre de pas que vous devez spécifier.

- La fréquence f est ignorée dans les simulations I-V, $QE(\lambda)$ et C-f, mais elle est utilisée pour simuler la mesure C-V.

- L'éclairement est pris en compte pour toutes les mesures. Pour la mesure $QE(\lambda)$, il définit les conditions de lumière de polarisation. Les réglages de base incluent l'option sombre ou clair, le choix du côté éclairé, et le choix du spectre. Par défaut, une illumination équivalente à celle du soleil ($1000W/m^2$) avec le spectre global pour une masse d'air de 1.5 est utilisée. Cependant, vous avez la possibilité de sélectionner parmi une large gamme de lumières monochromatiques et de spectres pour des simulations spécialisées. Si vous disposez d'un simulateur optique, vous pouvez également charger directement un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

II.6.1.3 Fenêtre de conception du dispositif (Set Problem)

Lorsque vous cliquez sur le bouton "Set Problem" dans le panneau Actions (voir figure II.3, bloc 2), le panneau "Solar cell definition" apparaît (voir figure II.4). Ce panneau permet de créer ou d'éditer des structures de cellules solaires et d'afficher une fenêtre contenant de nombreuses données telles que l'énergie de gap, la permittivité électrique, l'affinité, le dopage et le type de dopage. En outre, il est possible de définir différents types de défauts, tant dans les couches que sur les interfaces, en prenant en compte leurs états de charge, la recombinaison aux niveaux associés, le type de charge, la distribution énergétique, les propriétés optiques et les transitions métastables entre les niveaux. Vous pouvez également sauvegarder ou charger ces informations à partir de fichiers de définition au format ASCII standard avec l'extension « *.def ».

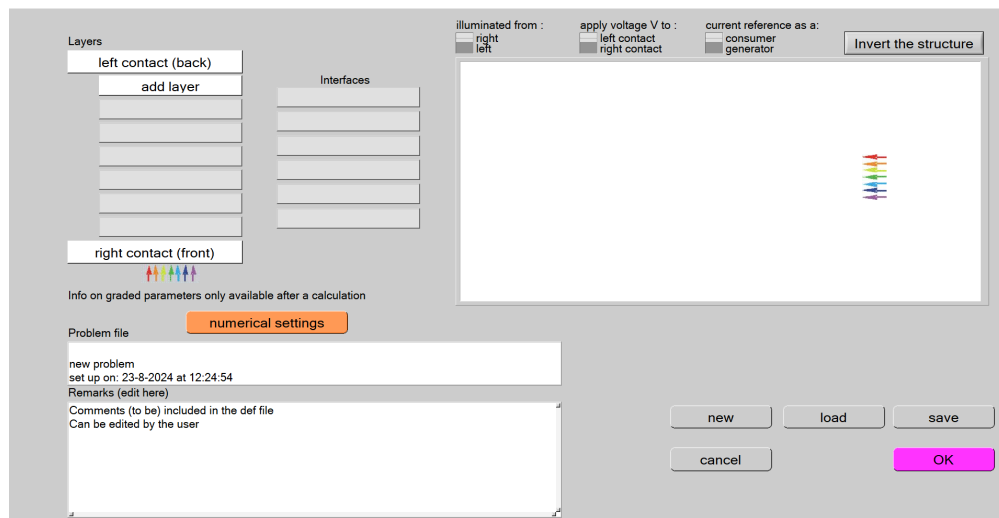


FIGURE II.4 – Panneau de définition de la structure.

II.6. SCAPS

a) Défaut (Defects)

Dans SCAPS, seule la référence par défaut est utilisée : la tension est appliquée au contact gauche, avec une flèche de référence du courant allant de gauche à droite, ce qui correspond à une référence en tant que consommateur. Dans toutes les sorties (graphiques, tableaux d'affichage/enregistrement), les résultats sont affichés selon la référence choisie par l'utilisateur (Figure II.5).

Defect 1 of perovskite	
defect type	Neutral
capture cross section electrons (cm ²)	1.000E-15
capture cross section holes (cm ²)	1.000E-15
energetic distribution	Single
reference for defect energy level Et	Above EV (SCAPS < 2.7)
energy level with respect to Reference (eV)	0.600
characteristic energy (eV)	0.100

Nt total (1/cm3) uniform Nt no Nt grading (uniform) 1.000E+14

Optical capture of electrons From model From file

refractive index (n)	3.000
effective mass of electrons (rel.)	1.000E+0
effective field ratio	1.00E+0
cut off energy (eV)	10.00

optical electron capture cross sections file:

Optical capture of holes From model From file

refractive index (n)	3.000
effective mass of holes (rel.)	1.000E+0
effective field ratio	1.00E+0
cut off energy (eV)	10.00

optical hole capture cross sections file:

accept cancel

FIGURE II.5 – Panneaux de définition des propriétés par défaut.

b) Mécanisme de recombinaison

SCAPS propose trois types distincts de processus de recombinaison : bande-à-bande (radiatif), Shockley-Read-Hall (SRH) et Auger.

La recombinaison bande-à-bande : est le processus inverse de l'absorption des photons. Les électrons de la bande de conduction retombent dans la bande de valence, émettent un photon et se recombinent avec des trous (Figure II.6). Le taux de recombinaison dans ce cas peut être exprimé par :

$$R = \gamma(np - n_i^2) \quad (\text{II.39})$$

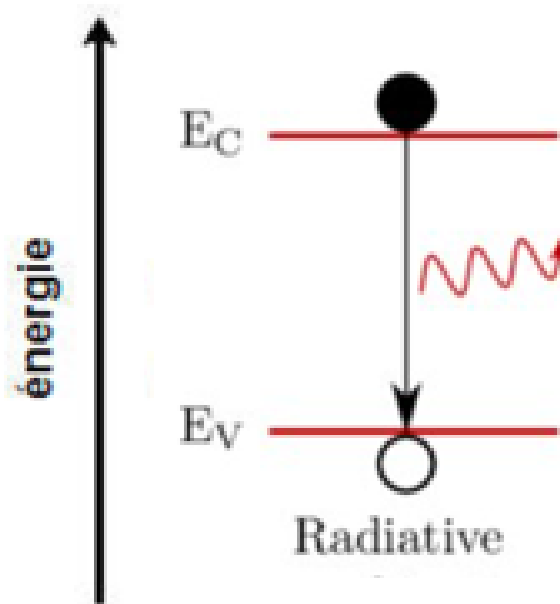


FIGURE II.6 – Processus de recombinaison radiative.

La recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) : également connue sous le nom de recombinaison assistée par piège (Figure II.7), se produit en raison de la présence de défauts ou d'impuretés dans les matériaux. Le taux de recombinaison SRH est exprimé par :

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_0) + \tau_n(p + p_0)} \quad (\text{II.40})$$

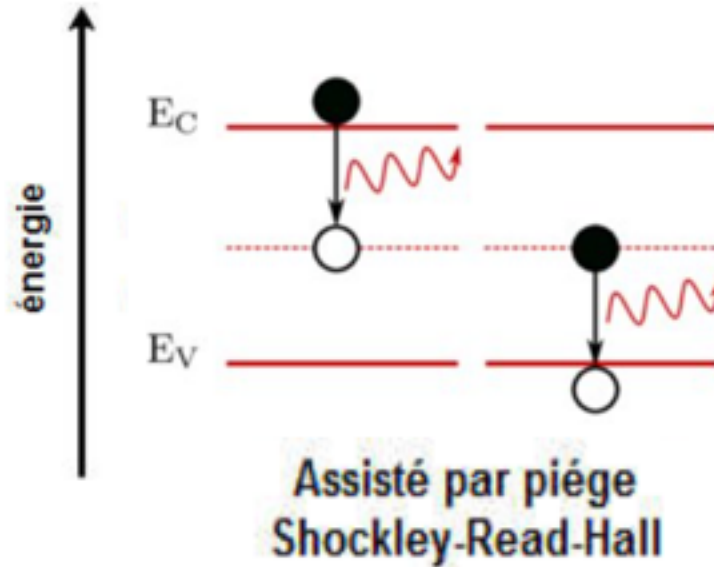


FIGURE II.7 – Processus de recombinaison Shockley-Read-Hall.

La recombinaison Auger : est un processus au cours duquel une paire électron-trou se recombine lors de la transition d'un niveau d'énergie élevé à un niveau d'énergie inférieur, avec l'énergie excédentaire transmise à un troisième porteur (Figure II.8). Ce processus peut être décrit par :

$$R = (c_n^A + c_p^A) (np - n_i^2) \quad (\text{II.41})$$

Où R représente le taux de recombinaison, γ le coefficient de recombinaison, et τ_n ainsi que τ_p correspondent respectivement aux durées de vie des électrons et des trous. Les concentrations des électrons et des trous à l'équilibre sont notées n_0 et p_0 , tandis que c_n^A et c_p^A sont des constantes, définissables dans SCAPS.

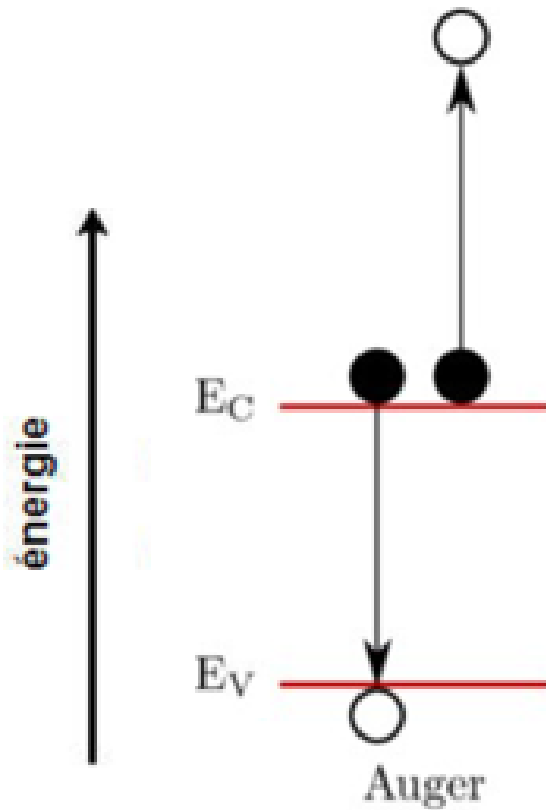


FIGURE II.8 – Processus de recombinaison Auger.

c) Absorption

Le coefficient d'absorption est défini comme la mesure de l'énergie absorbée par un matériau. Il dépend des propriétés intrinsèques de ce matériau. Dans SCAPS, ce coefficient est calculé à partir de l'équation II.42 :

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu} \right) \sqrt{h\nu - E_{\text{gap}}} \quad (\text{II.42})$$

Où A et B sont des constantes d'absorption, h représente la constante de Planck, et c désigne la vitesse de la lumière [69].

d) Contact

Les propriétés du contact peuvent être définies en cliquant sur le bouton "contact avant" ou "contact arrière" dans le panneau de définition de cellule, ce qui ouvrira le "panneau des propriétés du contact" (voir Figure II.9).

Electrical properties

Thermionic emission / surface recombination velocity (cm/s) :

electrons

holes

Metal work function (eV) or flat bands

Majority carrier barrier height (eV) :

relative to EF

relative to EV or EC

Allow contact tunneling

Effective mass of electrons

Effective mass of holes

Optical properties

optical filter Filter Mode transmission reflection

From Value From File

Filter Value

Complement of Filter Value

FIGURE II.9 – Propriétés du contact.

Le travail de sortie est l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron d'un solide vers le vide. Cette valeur sert à décrire la force de liaison de l'électron dans les matériaux. Dans SCAPS, le travail de sortie peut être soit défini par l'utilisateur, soit calculé à l'aide du modèle SCAPS, comme indiqué dans les équations II.43, II.44 et II.45.

Contact de type-n :

$$\phi_m = \chi + k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_D - N_A} \right) \quad (\text{II.43})$$

Contact de type-p :

$$\phi_m = \chi + E_{\text{gap}} - k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_A - N_D} \right) \quad (\text{II.44})$$

Contact de type intrinsèque :

$$\phi_m = \chi + k_B T \ln \left(\frac{N_c}{n_i} \right) \quad (\text{II.45})$$

Où ϕ_m représente le travail de sortie, χ est l'affinité électronique, N_C est la densité effective d'état de la bande de conduction, tandis que N_A et N_D correspondent aux concentrations

de dopage des accepteurs et des donneurs, et n_i est la concentration intrinsèque.

e) Théorie de fonctionnement

La théorie principale de SCAPS-1D repose sur la résolution des équations de Poisson et des équations de continuité. La Figure II.10 illustre la stratégie de fonctionnement de SCAPS-1D. Chaque calcul débute à un point de départ et utilise une hypothèse initiale, exprimée en niveaux de quasi-Fermi, pour déterminer l'état d'équilibre. Dans cet état, aucune illumination ni tension n'est appliquée. Lorsque le point de travail est défini sans illumination, la condition d'équilibre est utilisée pour calculer la solution. En présence d'illumination, la situation de court-circuit est calculée, et cette nouvelle valeur sert de point de départ pour l'étape suivante.

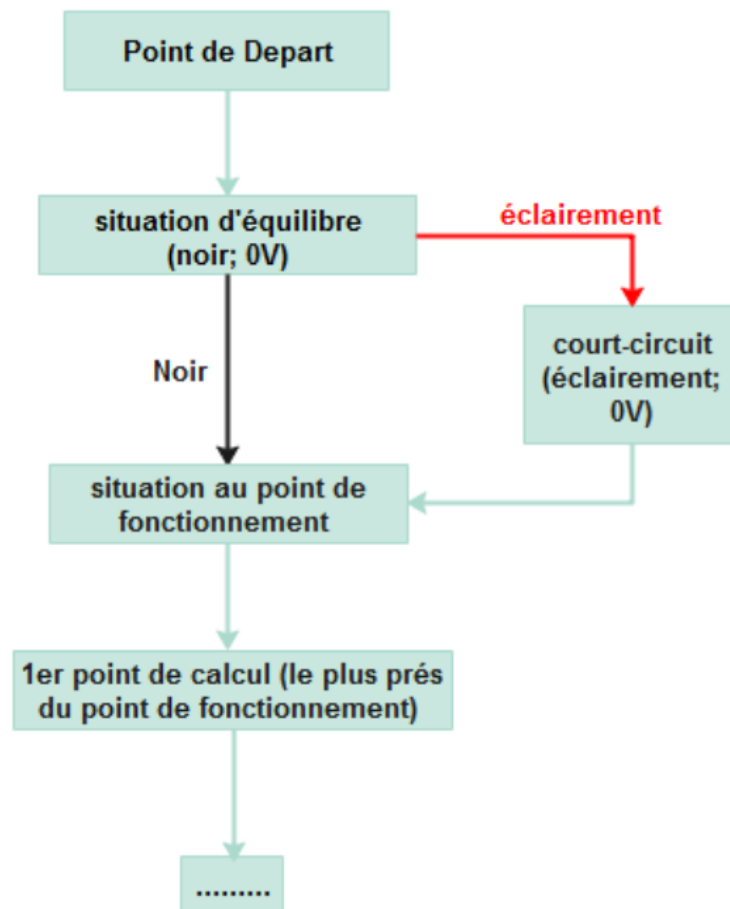


FIGURE II.10 – Processus de simulation dans SCAPS.

SCAPS utilise un schéma d'itération de type Gummel en combinaison avec l'algorithme de Newton-Raphson pour assurer la convergence des calculs numériques. Une fois qu'un

II.6. SCAPS

point de calcul est défini, SCAPS applique l'algorithme de Newton-Raphson pour effectuer les itérations nécessaires jusqu'à obtenir la valeur optimisée.

II.6.1.4 Fenêtre de résultat

Cette fenêtre présente les résultats de la simulation sous forme de graphes, offrant également la possibilité de les sauvegarder ou d'exporter leurs valeurs. SCAPS permet de calculer les bandes d'énergie, les concentrations et les courants pour un point de fonctionnement spécifique (Figure II.11), ainsi que les caractéristiques (I-V), (C-V), (C-f), le rendement quantique (QE), et les bandes d'énergie en régime alternatif (ac-bands).

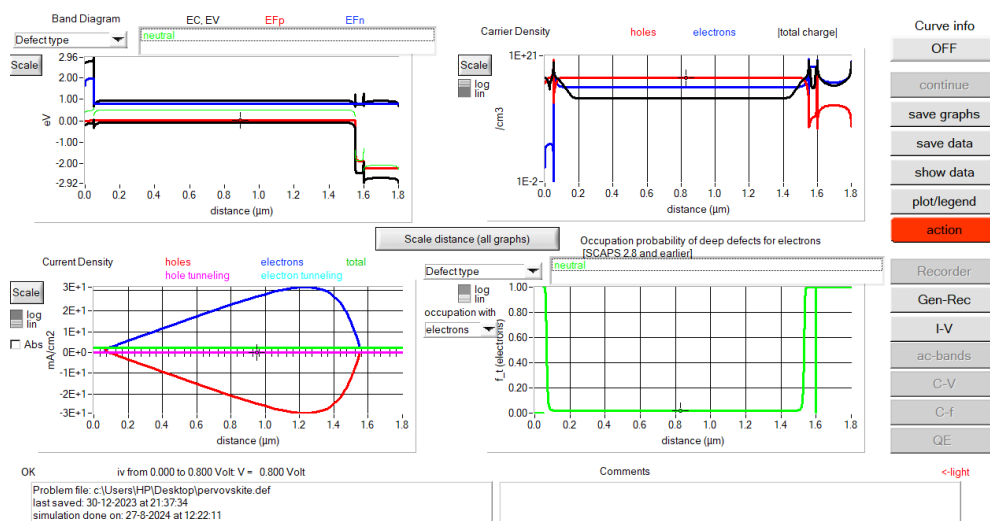


FIGURE II.11 – Panneau de visualisation des résultats de bande d'énergie, de courant et de concentration.

Panneau I-V (I-V panel)

Les résultats des simulations courant-tension sont visualisés sur le panneau IV (« IV panel »). Le graphique de gauche montre l'ensemble des simulations I-V, tandis que le graphique de droite fournit des détails sur les courants de recombinaison pour la dernière simulation. Cela permet d'identifier le mécanisme de recombinaison principal dans la structure en fonction des différentes tensions. En cas de simulation sous illumination, les paramètres de la cellule solaire sont calculés et affichés (Figure II.12).

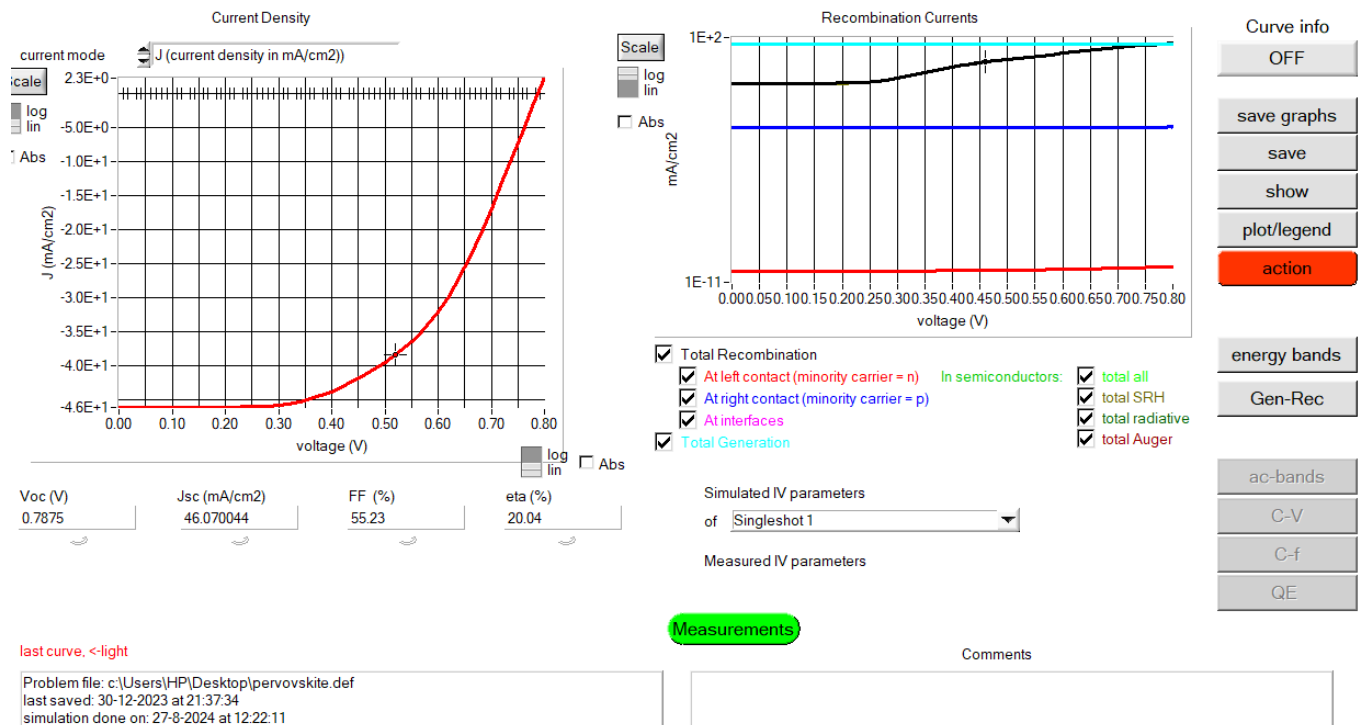


FIGURE II.12 – Panneau I-V avec visualisation des paramètres de la cellule.

Études de principes fondamentaux sur les propriétés électroniques et optiques du $BaHfO_3$ co-dopé (V, P) pour des applications photovoltaïques et photocatalytiques

III.1 Introduction

Compte tenu de l'évolution démographique, économique et sociale rapide, les besoins en énergie ne cessent de croître, ce qui rend essentiel d'assurer un approvisionnement énergétique constant et suffisant [70]. Cependant, la principale source d'énergie actuelle provient des combustibles fossiles, qui ne sont pas renouvelables et ont des conséquences dévastatrices sur l'environnement et le changement climatique [71]. Par conséquent, les énergies renouvelables sont considérées comme un vecteur d'énergie propre et durable pour l'avenir. Le moyen le plus économique d'utiliser la lumière du soleil pour produire de l'électricité et la distillation photocatalytique de l'eau. En conséquence, des efforts de recherche considérables ont été consacrés à la construction et à la modernisation d'une large gamme de systèmes d'énergie solaire au cours des dernières décennies. La plupart de ces systèmes sont des semi-conducteurs. Les matériaux perovskites ont suscité un grand intérêt en raison de leur excellente efficacité de conversion de puissance, leur faible coût, leur non-toxicité [72–79], leurs propriétés chimiques réglables [80,81], leur photoluminescence, leurs propriétés optiques

III.1. Introduction

non linéaires [82–86], leur constante diélectrique élevée, leur coefficient d’absorption pouvant être amélioré et leur bande interdite directe [87–91], leur facilité de fabrication, leurs faibles masses effectives [92, 93], leur stabilité mécanique et chimique dans une large gamme de températures [94–96].

L’hafnate de baryum ($BaHfO_3$) est un oxyde complexe présentant un potentiel considérable pour de nombreuses applications technologiques essentielles. Ce potentiel est attribué à sa constante diélectrique importante, à son point de fusion élevé, à son excellente stabilité thermique [97, 98] et à une large bande interdite [99]. $BaHfO_3$, un oxyde de perovskite de métal de transition, présente la plus grande stabilité de sa famille et possède une structure cubique avec un facteur de tolérance Goldsmith de 1.0 [97]. Des recherches antérieures sur $BaHfO_3$ ont été menées expérimentalement [98–103] et théoriquement [104–107].

Une technique efficace a été développée pour modifier la bande interdite des oxydes composites de métaux de transition par dopage cationique et anionique, améliorer l’absorption de la lumière visible et surmonter les limitations des matériaux à large bande interdite. Cette étude utilise l’approche de l’onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) pour examiner les effets du monodopage V et P et du codopage (V, P) sur les propriétés électroniques et optiques de l’hafnate de baryum. En incorporant ces éléments comme dopants dans $BaHfO_3$, nous illustrons la capacité de générer des propriétés électroniques et optiques bien adaptées aux applications photovoltaïques et photocatalytiques. En raison de leur statut d’atomes de métaux de transition et de non-métaux, V et P ont respectivement un électron supplémentaire et un électron de moins que Hf et O. Le codopage (V, P) provoque l’apparition de nouveaux niveaux d’accepteurs et de donneurs d’électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans l’espace entre les bandes de conduction et de valence. Dans le dopage V, l’introduction d’atomes donneurs d’électrons crée un pseudo-niveau d’énergie juste en dessous de la bande de conduction. De cette façon, l’énergie nécessaire aux électrons pour passer dans la bande de conduction est obtenue beaucoup plus facilement que dans les semi-conducteurs. Dans le dopage P, l’introduction d’atomes accepteurs d’électrons conduit de la même manière à l’apparition d’un pseudo-niveau au-dessus de la bande de valence. L’énergie nécessaire aux électrons de valence pour passer à ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons conduit à l’apparition de trous dans la bande de valence.

III.2 Propriétés structurales

Structure cubique cristalline de $BaHfO_3$, groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (numéro 221), Ba en position (0, 0, 0), Hf au centre en position (0.5, 0.5, 0.5), trois atomes O en position (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5) et (0.5, 0.5, 0). Pour la cellule unitaire cubique $BaHfO_3$, le volume a été optimisé en modifiant le volume cristallin en utilisant des paramètres de réseau expérimentaux et tracé en fonction de l'énergie totale obtenue en utilisant la fonction GGA-PBE et calculée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [108]. Ensuite, une supercellule 2*2*2 de $BaHfO_3$ a été construite en utilisant les paramètres de réseau optimisés par GGA-PBE pour calculer les propriétés électroniques et optiques des structures examinées. Le tableau III.1 montre la constante de réseau optimisée pour chaque composé. Selon le tableau, les constantes de réseau calculées concordent avec les résultats expérimentaux et théoriques. La constante de réseau de $BaHfO_3$ obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan s'écarte de la valeur expérimentale de moins de 1 %. En général, les constantes de réseau estimées à l'aide de la fonctionnelle GGA sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales. La tendance de la GGA à surestimer légèrement les constantes de réseau a été liée par Scheffler et ses collègues à une évaluation excessive de la corrélation d'échange de valence répulsive du noyau dans la GGA [109].

TABLEAU III.1 – Paramètres structuraux et enthalpie de formation pour les structures étudiées.

Composé	Groupe spatial	Constantes de réseau (Å)		Enthalpie de formation (eV/atom)	
		Calculé	Autres	Calculé	Autres
$BaHfO_3$	$Pm\bar{3}m$	a = 4.21	4.17 <i>Exp</i> ^a 4.20 <i>Thé</i> ^b 4.16 <i>Thé</i> ^c	-3.585	-3.788 <i>Exp</i> ^d -3.826 <i>Thé</i> ^b
$BaHf_{0.875}V_{0.125}O_3$	$Pm\bar{3}m$	a = 4.18	-	-3.469	-
$BaHfO_{0.9584}P_{0.0416}$	$P4/mmm$	a = 4.15 c = 4.31	-	-3.367	-
$BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{0.9584}P_{0.0416}$	$P4mm$	a = 4.17 c = 4.28	-	-3.322	-

^a Réf [110]; ^b Réf [111]; ^c Réf [112]; ^d Réf [113]

Pour évaluer la stabilité du dopage P au site O et du dopage V au site Hf dans le réseau $BaHfO_3$, nous calculons l'enthalpie de formation (ΔH_f) en utilisant l'équation suivante [114] :

$$\Delta H_f = E_t^{Ba_8Hf_{8-m}V_mO_{24-n}P_n} - 8 \times E_t^{Ba} - (8-m) \times E_t^{Hf} - (24-n) \times \frac{E_t^{O_2}}{2} - m \times E_t^V - n \times E_t^P \quad (III.1)$$

III.3. Propriétés électroniques

$E_t^{Ba_8Hf_{8-m}V_mO_{24-n}P_n}$ est l'énergie totale des compositions étudiées, correspondant à $BaHfO_3$ pur de $n = m = 0$, alors que E_t^{Ba} , E_t^{Hf} , E_t^V , E_t^O , et E_t^P sont les énergies totales des éléments individuels Ba, Hf, V, O et P, respectivement.

Le tableau III.1 présente les valeurs d'enthalpie de formation déterminées pour les structures étudiées. Le tableau démontre que les enthalpies de formation calculées sont cohérentes avec les valeurs des données expérimentales et théoriques. Les enthalpies de formation négatives calculées pour les structures examinées impliquent que ces dopants sont thermodynamiquement stables dans le réseau $BaHfO_3$. Cette observation souligne la stabilité des systèmes à dopage simple et co-dopé. Alors que nos enthalpies de formation calculées indiquent la stabilité de l'incorporation de dopants V et P dans $BaHfO_3$, une évaluation plus précise de la faisabilité de l'introduction de ces éléments externes dans la structure $BaHfO_3$ pendant la synthèse expérimentale peut être obtenue en analysant les énergies de formation. Les énergies de formation pour différentes variations dopées de $BaHfO_3$ ont été calculées dans cette étude en utilisant l'équation [115].

$$E_f = E_t^{Ba_8Hf_{(8-m)}V_mO_{(24-n)}P_n} - E_t^{BaHfO_3} - m\mu_V + m\mu_{Hf} - n\mu_P + n\mu_O \quad (III.2)$$

Ici, $E_t^{Ba_8Hf_{(8-m)}V_mO_{(24-n)}P_n}$ représentent l'énergie du $BaHfO_3$ dopé, tandis que $E_t^{BaHfO_3}$ correspond à l'énergie du $BaHfO_3$ vierge et non dopé. Les quantités m et n indiquent les ajouts ou les retraits d'atomes au sein du système, et les potentiels chimiques atomiques des espèces participant à la formation des défauts de substitution examinés sont notés comme μ_V , μ_{Hf} , μ_P , et μ_O dans cette étude. Le calcul de l'énergie de formation donne les valeurs suivantes 0.115 eV/atome, 0.217 eV/atome et 0.262 eV/atome pour $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_3$, $BaHfO_{2.9584}P_{0.0416}$ et $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$, respectivement, qui sont toutes petites. Une valeur aussi petite de l'énergie de formation implique que les structures étudiées sont énergétiquement favorables du point de vue de la thermodynamique. Les résultats obtenus peuvent être utilisés comme direction de recherche expérimentale.

III.3 Propriétés électroniques

Avant d'étudier comment les dopants V et P affectent les propriétés structurales, électroniques et optiques de $BaHfO_3$, nous devons évaluer dans quelle mesure les fonctions GGA-PBE et GGA + mBJ peuvent reproduire les propriétés mesurées expérimentalement

III.3. Propriétés électroniques

de l'hafnate de baryum en vrac. Tableau III.2 montre l'énergie de la bande interdite du $BaHfO_3$ vierge calculée dans cette étude, ainsi que les données d'études théoriques et expérimentales antérieures. Il ressort clairement de Tableau III.2 que la fonction GGA-PBE produit une bande interdite pour $BaHfO_3$ inférieure aux valeurs rapportées expérimentalement. Contrairement à la fonction GGA-PBE, l'estimation de la bande interdite fournie par la méthode GGA + mBJ présente un meilleur alignement avec les données expérimentales et théoriques, fournissant une représentation plus précise des propriétés électroniques de $BaHfO_3$ [116].

TABLEAU III.2 – Valeurs de la bande interdite (E_g) du $BaHfO_3$ pur.

E_g (eV)			
Ce travail		Expérimental	Théorique
3.60 (GGA-PBE)	5.51 (GGA+mBJ)	5.80 ^a	3.61 ^b ; 5.62 ^b

^a Réf [117]; ^b Réf [112]

En utilisant la méthode GGA + mBJ, Figure III.1 illustre la structure de bande électronique de $BaHfO_3$ telle que calculée. On peut voir sur cette figure que la valeur maximale de la bande de valence se situe au point R et que la valeur minimale de la bande de conduction se situe au point Γ , ce qui indique que $BaHfO_3$ est un isolant à bande interdite indirecte dans la zone de Brillouin le long de la direction $R - \Gamma$.

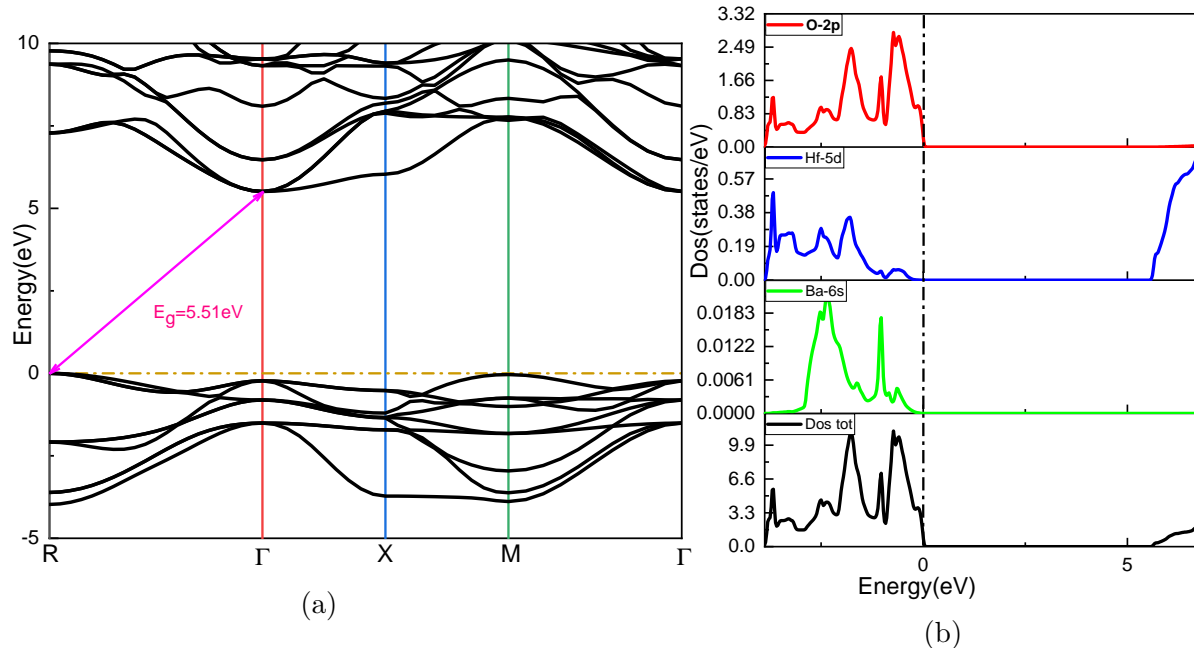


FIGURE III.1 – Structure de bande et densité d'états de $BaHfO_3$.

Nous avons effectué des calculs de la densité d'états totale et partielle pour obtenir un aperçu plus complet de la structure électronique de notre composé. La Figure III.1 montre la densité totale et partielle d'états pour le composé $BaHfO_3$. D'après cette figure, la bande de valence est dominée principalement par les états $O-2p$. En revanche, la bande de conduction est dominée principalement par les états $Hf-5d$. Figure III.1, il apparaît que le mécanisme principal de liaison chimique est une hybridation entre les états $O-2p$ et les états $Hf-5d$. La liaison chimique a un caractère ionique car la quantité relative d'états $O-2p$ et d'états $Hf-5d$ est différente en dessous et au-dessus du niveau de Fermi. En dessous du niveau de Fermi, les états $O-2p$ dominent et au-dessus du niveau de Fermi, les états $Hf-5d$ dominent.

La structure de bande électronique présentée dans Figure III.1 révèle que la bande interdite indirecte de $BaHfO_3$ dépasse la bande interdite minimale nécessaire pour absorber le rayonnement solaire visible. Pour modifier les caractéristiques électroniques et optiques du composé $BaHfO_3$ en ajoutant des dopants de vanadium et de phosphore à ses sites Hf et O, respectivement. Le nombre inégal d'électrons de valence entre V et P autour de Hf et O, respectivement, conduit à ce résultat. Figure III.2 ont présenté la densité totale et partielle d'états de $BaHfO_3$ dopé V. Différentes distributions d'états électroniques sont observées dans les situations de spin-up et de spin-down, le cas de spin-down ayant une bande

III.3. Propriétés électroniques

interdite de 2.55 eV et le cas de spin-up ayant une nature métallique. Le principal facteur responsable de la modification de la structure électronique de $BaHfO_3$ est l'introduction d'états $V - 3d$ au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, comme le montrent les observations. Les résultats indiquent que, comme illustré dans Figure III.2, l'introduction de V dans $BaHfO_3$ crée un système donneur unique, conduisant à l'émergence d'états $V - 3d$ occupés dans la structure électronique du $BaHfO_3$ vierge .

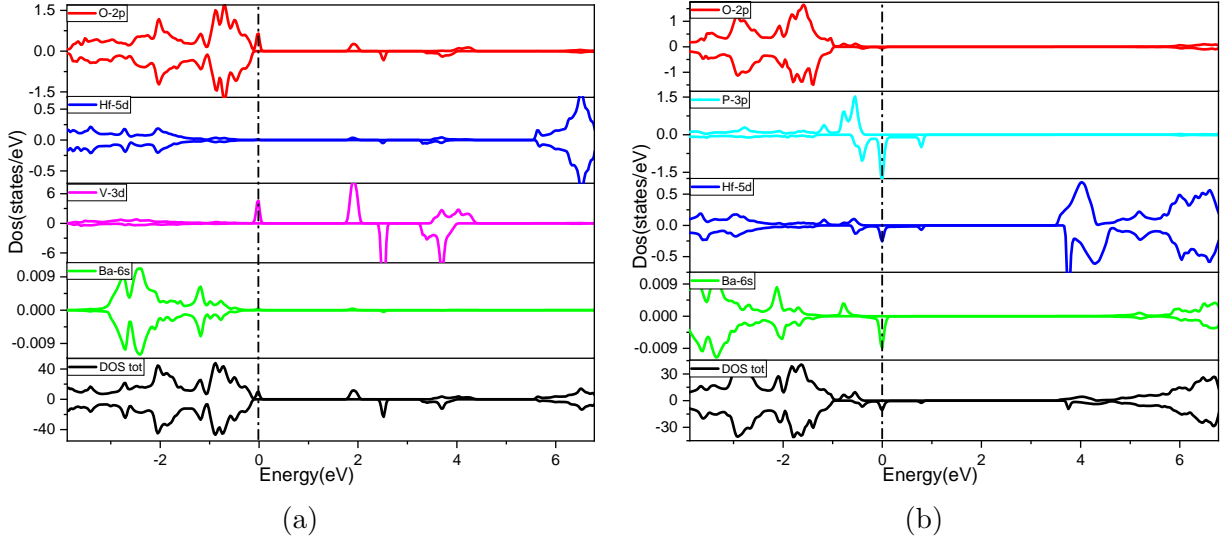


FIGURE III.2 – Densité totale et partielle d'états pour $BaHfO_3$ dopé avec V et P.

La densité totale et partielle d'états pour $BaHfO_3$ dopé P est indiquée dans Figure III.2, qui met en lumière les effets du remplacement d'un atome O par un atome P. Contrairement au cas observé dans le $BaHfO_3$ dopé V, Figure III.2 montre que le canal de spin-up présente une caractéristique isolante, avec une bande interdite de 3.84 eV séparant les états $P - 3p$ et $Hf - 5d$. Inversement, le canal de spin-down présente une nature métallique. En conséquence, l'état de spin-down vacant trouvé dans $BaHfO_3$ dopé P donne lieu à un système accepteur solitaire capable d'accepter des électrons supplémentaires.

La combinaison des systèmes $BaHfO_3$ dopés V et P compense le comportement donneur unique et accepteur unique, comme déduit des électrons de valence et des moments magnétiques intégraux. La combinaison des deux dopants à partir de $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ peut entraîner une bande interdite sensiblement plus faible que celle du $BaHfO_3$ vierge . Pour évaluer comment les propriétés électroniques de $BaHfO_3$ sont influencées par le codage de (V, P), nous avons généré un diagramme de structure de bande électronique pour $BaHfO_3$ le long des points de symétrie élevée, comme illustré dans la Figure III.5.

III.3. Propriétés électroniques

Cette figure révèle que la bande de valence maximale (MVB) et la bande de conduction minimale (MCB) sont situées au point Γ de la zone de Brillouin. Par conséquent, le composé $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ présente des propriétés semi-conductrices, avec une bande interdite directe de 1.40 eV, une caractéristique très prometteuse pour les applications en photocatalyse et photovoltaïque. Ainsi, le processus de co-dopage s'avère être une méthode très efficace pour modifier de manière significative les propriétés électroniques du matériau $BaHfO_3$, conduisant à une transition remarquable d'un isolant à un semi-conducteur.

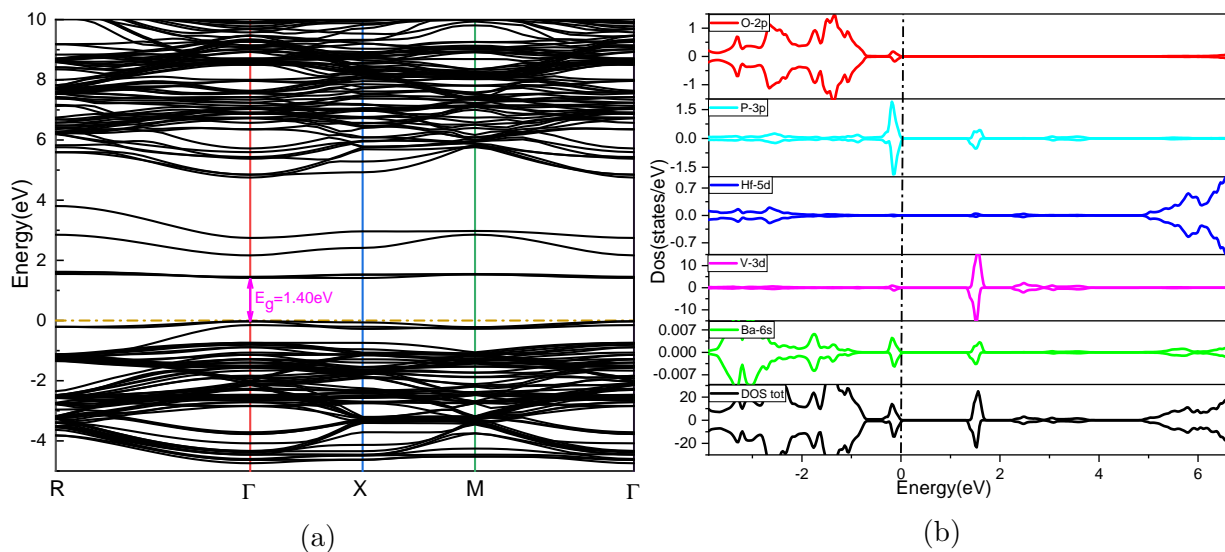


FIGURE III.3 – Structure de bande et densité d'états pour $BaHfO_3$ co-dopé (V, P).

Figure III.3 montre la densité totale et partielle d'états pour $BaHfO_3$ co-dopé avec V et P. Il ressort clairement de Figure III.3 que les propriétés électroniques des deux canaux de spin sont indiscernables, ce qui indique que les états de défaut générés par les dopants V et P dans $BaHfO_3$ s'annulent. Comme le montrent les diagrammes de densité partielle d'états dans la Figure III.3, la section supérieure du maximum de la bande de valence (VBM) dans le $BaHfO_3$ co-dopé (V, P) est principalement constituée d'états $P - 3p$ hybridés avec des états $V - 3d$. Dans la bande de valence, la plage d'énergie de -1 eV à 0 eV est essentiellement dominée par les états $P - 3p$ et $V - 3d$, et les états $O - 2p$ dominent la plage d'énergie de -1 eV à -3 eV. Les états $V - 3d$ dominent la bande de conduction dans la plage d'énergie de 1 eV à 3 eV, tandis que les états $Hf - 5d$ ne commencent à prendre le relais qu'après 4 eV. Étant donné que le composé $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ présente des propriétés semi-conductrices avec une bande interdite de 1.40 eV, il est clair qu'il possède la capacité d'absorber efficacement la lumière visible, ce qui contraste avec le $BaHfO_3$ pur.

III.4 Dispersion des phonons

Les phonons sont fondamentaux pour comprendre les propriétés thermiques, mécaniques et vibrationnelles des matériaux cristallins, et ils jouent un rôle crucial dans divers domaines de la physique de la matière condensée, de la science des matériaux et de l'ingénierie. La stabilité dynamique et vibrationnelle du matériau considéré est liée aux modes de vibration des phonons représentés dans sa courbe de dispersion des phonons. Une séquence d'atomes dans une structure cristalline qui passe d'une région de symétrie élevée à une zone de symétrie faible pour les modes imaginaires (négatifs), la fréquence est considérée comme le phonon du mode doux Vibrations qui prédisent l'instabilité du matériau considéré. Pour assurer la stabilité vibrationnelle et dynamique, le matériau considéré nécessite un ensemble de valeurs positives pour le mode de vibration des phonons [118,119]. Pour analyser la stabilité vibrationnelle et dynamique des structures étudiées, il est nécessaire de calculer les courbes de dispersion des phonons. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.4. En conséquence, aucun mode doux ou négatif de phonons n'apparaît dans toutes les structures, ce qui prédit la stabilité vibrationnelle et dynamique des structures examinées dans les applications photovoltaïques et photocatalytiques.

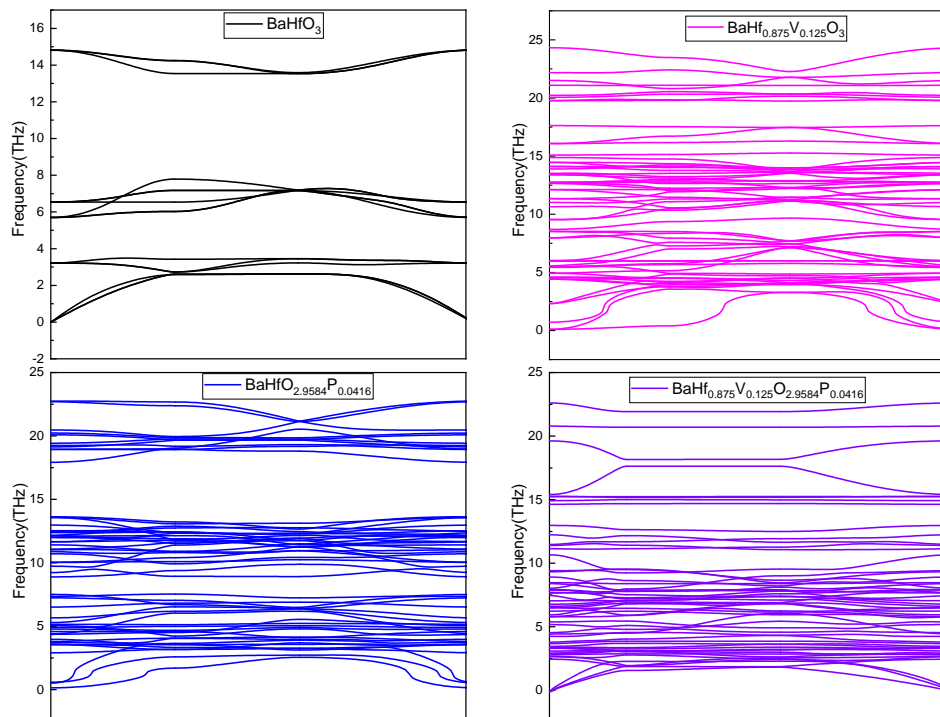


FIGURE III.4 – Courbes de dispersion des phonons calculées pour les structures étudiées.

III.5 Propriétés optiques

Pour évaluer et comparer les caractéristiques optiques du $BaHfO_3$ vierge et co-dopé, la détermination de la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie des photons incidents s'avère être une approche précieuse, en particulier parce que le dopage (V, P) conduit à une réduction significative de la bande interdite intrinsèque du $BaHfO_3$. La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ peut être obtenue en utilisant l'équation suivante [120]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.3})$$

Le premier composant, $\epsilon_1(\omega)$, décrit l'étendue de la polarisation optique dans le matériau examiné causée par le rayonnement entrant avec de l'énergie $E = \hbar\omega$. D'autre part, le deuxième composant, $\epsilon_2(\omega)$, reflète l'absorption par le matériau du rayonnement incident à sa surface. Cette composante est représentée comme une matrice d'impulsion pour le matériau, en tenant compte des règles de sélection des fonctions d'onde des états occupés et inoccupés [121, 122]. Nous avons calculé le coefficient d'absorption optique des structures étudiées en faisant varier la longueur d'onde incidente, comme indiqué dans la Figure III.5. Comme illustré dans la Figure III.5, le matériau $BaHfO_3$ vierge présente une absorption minimale dans le spectre visible en raison de sa large bande interdite, mesurant 5.51 eV. En revanche, $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_3$ présente de petits pics d'absorption centrés sur 366 nm et 445 nm. L'introduction simultanée de V et P dans la supercellule $2*2*2$ de $BaHfO_3$ conduit à une diminution de la symétrie cristalline, ce qui entraîne des propriétés optiques anisotropes qui peuvent être observées le long des directions x et z du cristal, comme illustré dans la Figure III.5 les caractéristiques optiques varient en fonction du vecteur de polarisation, démontrant des distinctions notables entre les directions x et y par rapport à la direction z, comme indiqué dans notre étude actuelle. L'absorption optique observée dans $BaHfO_{2.9584}P_{0.0416}$ le long de la direction x ressemble à celle du $BaHfO_3$ vierge. Cette similitude suggère que les altérations mineures des états de bande de conduction principalement régis par $Hf - 5d$, qui se produisent en raison de l'introduction de P dans le réseau $BaHfO_3$, pourraient en être la cause. Inversement, l'augmentation de l'absorption optique le long de la direction z correspond à la transition électronique entre les états $P - 3p$ et $Hf - 5d$. Figure III.5, l'absorption optique le long de la direction x pour $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ est représentée uniquement pour aider à la compréhension des transitions électroniques se produisant entre

III.6. Propriétés photocatalytiques

les états $O-2p$ et les états $V-3d$ et $Hf-5d$ inoccupés. $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ présente trois pics importants dans son absorption optique le long de la direction z, avec des centres autour de 363 nm, 468 nm et 697 nm. Dans le cas de la direction z à 697 nm, l'absorption optique accrue de $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ est due à la transition électronique de l'état $P-3p$ inoccupé à l'état $V-3d$. À l'inverse, l'augmentation de l'absorption optique à 363 nm et 468 nm peut être attribuée à la transition électronique entre les états de bande de valence de $O-2p$ et $P-3p$ et les états de bande de conduction de $V-3d$ et $Hf-5d$.

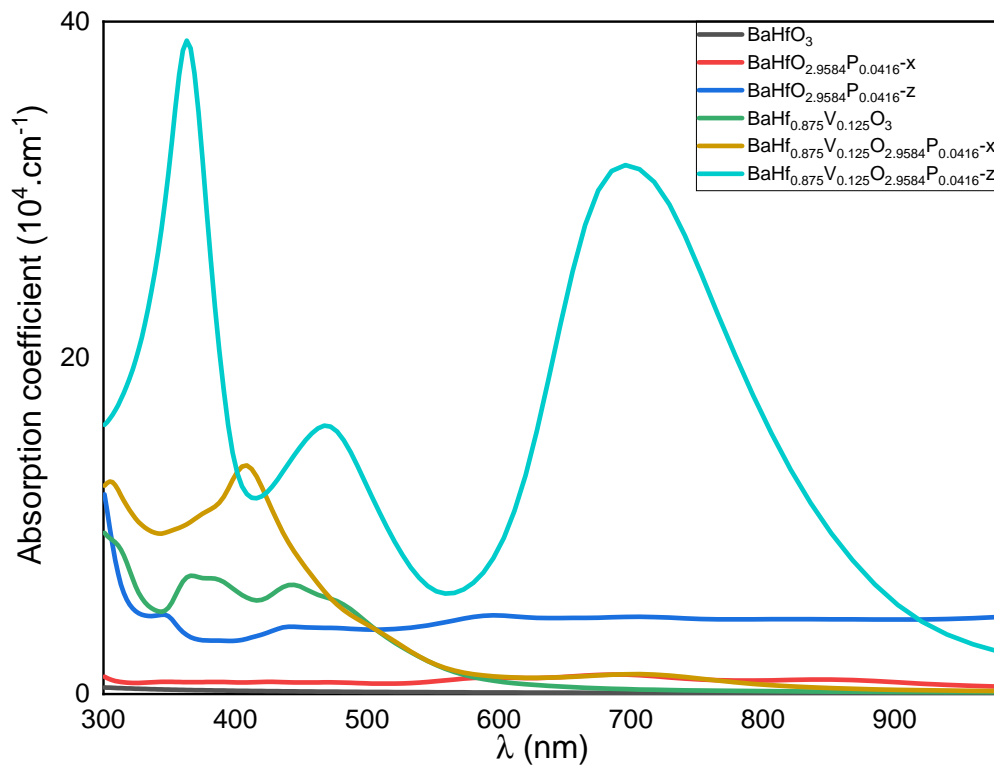


FIGURE III.5 – Coefficient d'absorption des structures étudiées.

III.6 Propriétés photocatalytiques

Ayant établi que l'absorption du rayonnement électromagnétique par $BaHfO_3$ se déplace vers le spectre visible lorsque V et P sont tous deux co-dopés dans des sites adjacents au sein du réseau $BaHfO_3$, notre prochaine étape consiste à évaluer l'efficacité photocatalytique des systèmes vierges et co-dopés en analysant les positions des bords de la bande interdite. Comme mentionné précédemment, pour des performances photocatalytiques efficaces, les

III.6. Propriétés photocatalytiques

bords de la bande interdite d'un semi-conducteur doivent avoir un potentiel inférieur au potentiel redox de H^+/H_2 et un potentiel supérieur au potentiel redox de H_2O/O_2 , comme expliqué dans les références [123, 124]. Pour évaluer l'efficacité photocatalytique du $BaHfO_3$ co-dopé (V, P) par rapport au $BaHfO_3$ vierge, nous utilisons des formules empiriques basées sur l'électronégativité de Mulliken et la bande interdite électronique pour calculer les valeurs potentielles des bords de bande [125, 126]:

$$E_{CBM} = \chi_{GM} + E_0 - \frac{E_g}{2} \quad (\text{III.4})$$

Et

$$E_{VBM} = \chi_{GM} + E_0 + \frac{E_g}{2} \quad (\text{III.5})$$

Ici, $E_0 (= -4.5\text{eV})$ représente le potentiel normal de l'électrode à hydrogène (NHE) par rapport au vide, et χ_{GM} représente la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken [127, 128]. Les données présentées dans la Figure III.6 indique que dans le cas de $BaHfO_3$ vierge, les potentiels de bord de la bande interdite sont positionnés à -2.029 eV et 2.238 eV par rapport aux potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement. Alors que les bords des bandes de conduction et de valence dans $BaHfO_3$ vierge sont notablement éloignés des seuils thermodynamiques requis pour la séparation de l'eau, la bande interdite substantielle (E_g) de ce matériau limite sa capacité à exploiter uniquement la partie ultraviolette lointaine du rayonnement solaire pour les processus photocatalytiques. Inversement, dans le cas de $BaHfO_3$ co-dopé (V, P), une bande interdite réduite fait que les bords du maximum de la bande de valence (VBM) et du minimum de la bande de conduction (CBM) sont positionnés 0.179 eV plus bas que le potentiel d'oxydation de H_2O/O_2 et plus haut que le potentiel de réduction de H^+/H_2 , qui est de -0.011 eV . Le placement favorable des bords maximum de la bande de valence (VBM) et minimum de la bande de conduction (CBM) dans le $BaHfO_3$ co-dopé (V, P), ainsi que sa capacité à absorber le rayonnement solaire sur un spectre plus large, démontrent sans équivoque la viabilité thermodynamique de la séparation de l'eau en utilisant cette composition, conduisant finalement à une production d'hydrogène améliorée.

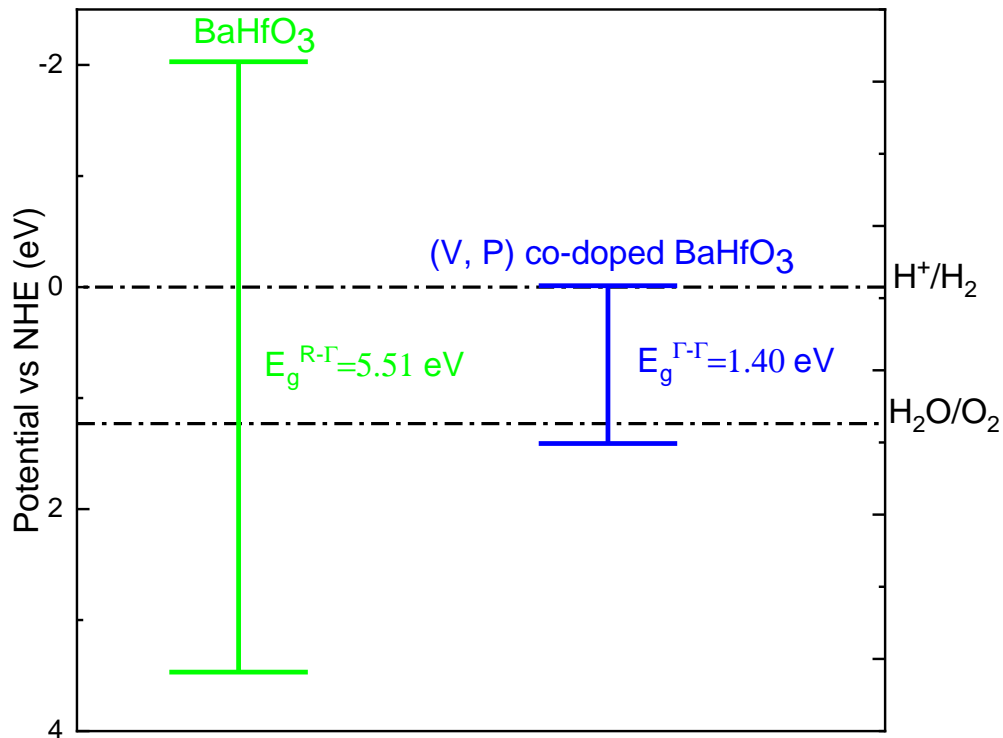


FIGURE III.6 – Potentiels de bord calculés par rapport à l' électrode à hydrogène normale (NHE) pour le $BaHfO_3$ vierge et le $BaHfO_3$ co-dopé (V, P) concernant les potentiels de réduction et d'oxydation de H_2O .

III.7 Conclusions

En résumé, notre recherche a utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité polarisée en spin pour étudier l'influence des dopants V et P sur $BaHfO_3$. L'objectif était d'évaluer le potentiel de modification de ses propriétés électroniques et d'amélioration du coefficient d'absorption optique dans la gamme visible du spectre électromagnétique. Les propriétés structurales que nous avons obtenues correspondent étroitement aux données expérimentales et théoriques. De plus, la comparaison des enthalpies calculées de la formation des formes monodopées et vierges de $BaHfO_3$ montre qu'il est possible d'incorporer les deux dopants dans le réseau de $BaHfO_3$. L'examen des énergies de formation a révélé la faisabilité énergétique de l'introduction simultanée de dopants V et P sur des sites Hf et O adjacents dans le réseau de $BaHfO_3$. De plus, la présence d'impuretés V et P conduit à une réduction et une altération de la bande interdite électronique substantielle, la faisant passer d'un isolant indirect (5.51 eV dans le cas de $BaHfO_3$ pur) à un semi-conducteur direct

III.7. Conclusions

(1.40 eV dans $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$). Enfin, le coefficient d'absorption de la structure $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ augmente dans la région visible, ce qui est très significatif pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques.

Étude computationnelle des propriétés physiques des composés double perovskite Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) pour leurs applications potentielles en photovoltaïque et photocatalytique

IV.1 Introduction

Les promesses importantes des pérovskites halogénées dans les applications optoélectroniques, notamment les cellules solaires [70, 129] diode électroluminescente (LED) [130], laser [131, 132], photoélectrodes [133], et des capteurs optiques [134–137] résulte de leurs attributs exceptionnels en raison de leur processus de fabrication facile, de leur faible coût, de leur bande interdite optimale et de leur excellent coefficient d'absorption [114, 138–141] des rendements quantiques de photoluminescence remarquables et des longueurs de diffusion électron/trou étendues [90, 142–144]. En particulier, les cellules solaires à pérovskite ont atteint un rendement de conversion d'énergie (PCE) significatif dans une période de recherche relativement courte. Depuis l'introduction du bromure de méthylammonium et de plomb ($MAPbBr_3$) et de l'iodure de méthylammonium et de plomb ($MAPbI_3$) comme matériaux photovoltaïques, leur rendement de conversion d'énergie (PCE) a connu une amélioration constante, atteignant désormais 25.5 % [34, 145]. De plus, cette variété spécifique de per-

IV.1. Introduction

ovskite, connue pour ses remarquables capacités de transfert de charge, a connu de solides avancées en photocatalyse par rapport aux perovskites à oxydes classiques au cours des dernières années [146–148]. Leurs applications potentielles dans la dégradation des polluants organiques, la décomposition de H_2O en H_2 et O_2 et la réduction du CO_2 à l’aide de l’énergie solaire ont suscité un certain enthousiasme [149].

La formule générale ABX_3 représente la structure cristalline des perovskites halogénées. Dans la structure cristalline des perovskites halogénées, le site A accueille un ion métallique plus gros (tel que Cs^+) ou un cation organique monovalent (par exemple, MA^+), tandis que le site B héberge un ion métallique plus petit (comme Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , etc.), et X représente un ion halogénure. Bien que de nombreux chercheurs aient observé l’expansion remarquable des matériaux perovskites halogénés, à la fois dans le domaine des variantes inorganiques et hybrides, des défis importants persistent dans les domaines en plein essor des cellules solaires et de la photocatalyse. Ces défis concernent principalement l’instabilité de certains composés perovskites et la toxicité potentielle du plomb [150]. Les chercheurs se concentrent sur la substitution du Pb par des métaux non toxiques pour répondre à ces contraintes. Les recherches indiquent que la propension à l’oxydation d’éléments comme Sn, Ge et d’autres du même groupe passe de l’état +2 à l’état +4, ce qui pose un défi pour la substitution complète du Pb [151, 152]. Par conséquent, l’étude s’est concentrée sur les perovskites doubles où les perovskites monovalentes et trivalentes facilitent la conversion de deux ions plomb divalents voisins, dans le but de comprendre la structure de type perovskite [153]. Jusqu’à présent, les chercheurs ont synthétisé quatre types de perovskites doubles de formule générale $A_2BB'X_6$ en fonction des différents types de cations B et B'. En plus de la formule générale A_2BX_6 , qui comprend une lacune dans le site du cation B et un cation B' tétravalent, les trois variantes restantes impliquent toutes la substitution de Pb^{2+} par les ions monovalents et trivalents [146]. Cette variante innovante de la pérovskite offre aux chercheurs une nouvelle voie pour développer des matériaux respectueux de l’environnement, préservant leurs attributs photovoltaïques et présentant une stabilité remarquable sous la lumière, l’humidité et les fluctuations de température [154, 155]. Un nouveau type de perovskite halogénée, à base de Cs inorganique, a récemment été développé par évolution de l’oxygène dans l’eau [156–158]. Cela améliore la stabilité thermique du matériau, prolongeant ainsi la durée de vie opérationnelle de l’équipement [159]. De plus, l’incorporation de Cs inhibe l’apparition d’impuretés de phase, ce qui permet la production de films de perovskite très purs et dépourvus de défauts et moins sensibles à l’influence des conditions de traitement.

IV.1. Introduction

Cela permet d'atteindre de manière constante une efficacité élevée dans les performances des dispositifs de cellules solaires à perovskite [160].

Dans les recherches récentes, l'accent a été mis sur les alternatives à la pérovskite sans plomb, en particulier les composés comme A_2BX_6 . Ces études décrivent généralement la production et l'analyse de poudres en vrac ou de monocristaux, notamment Cs_2ZrCl_6 , Cs_2SnI_6 , Cs_2TiBr_6 et des composés similaires [161–163]. Ces recherches démontrent que l'arrangement A_2BX_6 peut facilement incorporer divers ions d'impureté, en particulier dans le site des cations tétravalents coordonnés 6 fois. Le processus de substitution d'alliage devrait permettre d'obtenir une perovskite sans plomb tout en affinant les caractéristiques pour l'utilisation de l'appareil [164]. De plus, des différences systématiques dans les caractéristiques de transport et optiques ont été observées en raison de la substitution d'anions halogènes de tailles et d'électronégativité variables dans plusieurs études comparant les caractéristiques de transport de trous de Cs_2SnX_6 et Cs_2TiX_6 ($X = Cl, Br, I$) [165, 166]. De plus, des études ont démontré que la double perovskite à lacunes ordonnées Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), synthétisée précédemment, présente une stabilité en présence d'air et d'humidité [162, 167]. De plus, un transport électronique et une stabilité supérieurs ont été documentés pour le Cs_2SnI_6 synthétisé par rapport à la pérovskite $(CH_3NH_3, NH_2CH)_2SnI_6$ [154, 168]. Fedorovskiy et al. [169] ont affirmé que les pérovskites à double halogénure ordonnées par lacunes Cs_2SnX_6 ($X = Br, I$) maintiennent la stabilité dans la phase cubique. Très récemment, Kolli Vamsi Krishna et al. [170]. Les auteurs ont rapporté de bonnes propriétés électroniques et optiques de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques.

Afin d'orienter les recherches à venir impliquant le calcul théorique des propriétés des structures doubles de pérovskite plus grandes, cette recherche a utilisé une approche de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour explorer les caractéristiques structurales, électroniques et optiques des composés Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$). L'objectif était d'identifier des candidats viables pour des applications en photocatalyse et dans les cellules solaires à pérovskite. Cette recherche établit un cadre théorique robuste pour comprendre les caractéristiques structurales et électroniques de ces composés. Les résultats expérimentaux d'autres études corroborent l'exactitude de nos résultats informatiques. De plus, les résultats anticipés par le biais de calculs théoriques peuvent offrir une orientation efficace pour la conception expérimentale, améliorant l'efficacité du travail et rendant la recherche plus ciblée.

IV.2 Propriétés structurales

D'après nos calculs, les composés Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) présentent une structure cubique à faces centrées, caractérisée par le groupe spatial Fm-3m (numéro 225). Dans la structure A_2BX_6 , six octaèdres (BX_6) distincts sont présents, chacun maintenant son isolement et créant collectivement un environnement de coordination 12 fois plus important pour les anions X individuels. Lorsqu'ils sont positionnés aux coins et aux emplacements centraux des faces, les octaèdres (BX_6) établissent un arrangement cubique. L'atome du site A est situé sur le site 8c-Wyckoff avec des coordonnées fractionnaires (1/4, 1/4, 1/4), et le cation du site B occupe le site 4a-Wyckoff avec des coordonnées fractionnaires (0, 0, 0) et l'anion X sur le site 24e-Wyckoff. Nous commençons par examiner les caractéristiques structurales, notre première étape consistant à déterminer l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire entourant le volume de la cellule d'équilibre. Nous y parvenons en ajustant l'énergie totale à l'équation d'état de Murnaghan [171], nous permettant de déduire les paramètres structurels du Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$). Figure IV.1 illustre les énergies totales calculées présentées en fonction du volume de la cellule unitaire des composés étudiés. Les constantes de réseau d'équilibre pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) ont été calculées et sont présentées dans le Tableau IV.1, démontrant un accord avec les résultats expérimentaux et d'autres calculs théoriques. Scheffler et ses collègues ont lié la tendance du GGA à surestimer légèrement les constantes de réseau à une surestimation de la corrélation d'échange de valence de noyau répulsif au sein du GGA [109].

TABLEAU IV.1 – Constantes de réseau calculées a(Å) pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) au volume d'équilibre, comparées à d'autres résultats.

Composés	Cs_2SnCl_6	Cs_2SnBr_6	Cs_2SnI_6
Ce travail	10.664	11.162	11.94
Expérimental	10.355 ^a	10.837 ^b	11.652 ^c
Théorique	10.724 ^d	11.14 ^e	11.935 ^f

^a Réf [172]; ^b Réf [162]; ^c Réf [173]; ^d Réf [120]; ^e Réf [174]; ^f Réf [175]

La compatibilité structurale et la stabilité du matériau sont essentielles dans les calculs DFT, en particulier dans les applications optoélectroniques et associées. À cet égard, la valeur négative de l'enthalpie de formation optimisée des matériaux étudiés Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6

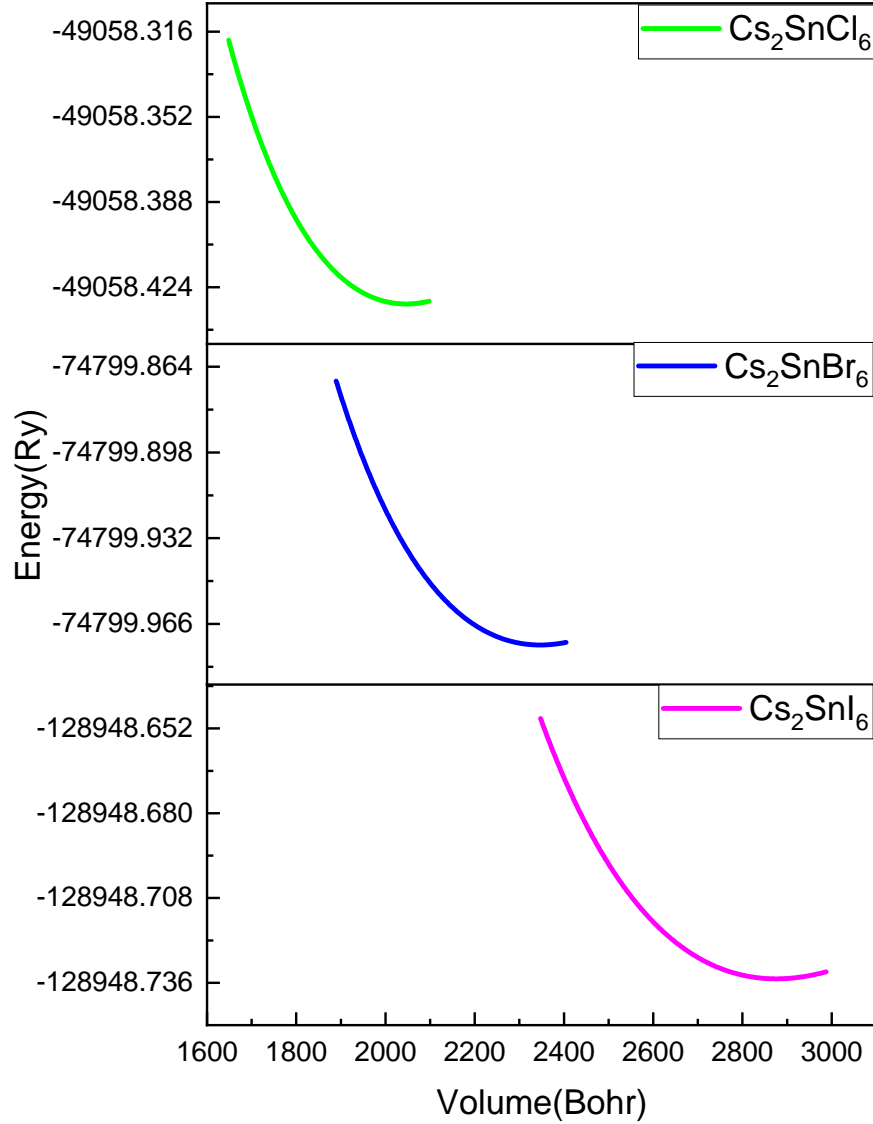


FIGURE IV.1 – Énergie totale en fonction du volume pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).

et Cs_2SnI_6 est déterminée par la relation suivante [176]:

$$\Delta H_f = E_t^{Cs_2SnX_6} - (2 \times E_t^{Cs} + E_t^{Sn} + 6 \times E_t^X) \quad (IV.1)$$

Où $E_t^{Cs_2SnX_6}$, E_t^{Cs} , E_t^{Sn} , et E_t^X sont les énergies des composés et des éléments. Les valeurs d'enthalpie de formation pour les halogénures de type perovskite étudiés suivent cet ordre : Cs_2SnCl_6 (-15,414 eV) présente l'énergie la plus élevée, suivi de Cs_2SnBr_6 (-12,236 eV) et de Cs_2SnI_6 (-7,724 eV). L'enthalpie de formation a des valeurs négatives dans toutes les circonstances, confirmant que les halogénures de type perovskite examinés sont des matériaux

énergétiquement compactables et stables pour les applications optoélectroniques dans les futures générations de cellules solaires et de dispositifs associés [177].

IV.3 Propriétés électroniques

Le comportement des métaux, des semi-conducteurs et des isolants dans les dispositifs optoélectroniques et les applications associées peut être étudié en comprenant les caractéristiques électroniques des matériaux, car ces qualités sont intimement liées aux propriétés optiques [178]. De plus, nous avons utilisé les approximations GGA, GGA+mBJ et GGA+mBJ+SOC pour déterminer les bandes interdites des composés Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), et leurs résultats comparatifs peuvent être trouvés dans le Tableau II.2. Il convient de noter que l'approximation GGA fournit des valeurs de bande interdite pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) qui sont inférieures à celles attendues. Par conséquent, plusieurs cadres théoriques ont été proposés pour remédier à cette limitation, notamment le GGA+mBJ. Comme on peut le voir sur Tableau II.2, les potentiels d'échange-corrélation GGA+mBJ et GGA+mBJ+SOC fournissent des valeurs de bande interdite proches des valeurs expérimentales, et lorsque l'on place l'halogène à ces valeurs, elles augmentent à mesure que l'on monte dans le tableau périodique (de I à Cl). De plus, l'intégration des effets relatifs a conduit à une réduction modeste de la valeur de la bande interdite pour tous les composés étudiés. Par conséquent, en raison des atomes de Cl plus légers, l'effet du couplage spin-orbite (SOC) sur Cs_2SnCl_6 est significativement moins prononcé que sur Cs_2SnBr_6 ou Cs_2SnI_6 . De tels calculs ont également fourni la preuve de l'influence significative du SOC dans la diminution de la bande interdite en divisant les niveaux de conduction initialement dégénérés [165].

TABLEAU IV.2 – Énergie de bande interdite (E_g (eV)) calculée et expérimentale pour Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).

Composés	GGA	GGA+mBJ	GGA+mBJ+SOC	Expérimental ^a	Théorique ^b
Cs_2SnCl_6	2.840	3.912	3.891	3.9	4.20
Cs_2SnBr_6	1.292	2.625	2.530	2.7	2.68
Cs_2SnI_6	0.095	0.863	0.722	1.26	0.74

^a Réf [165]; ^b Réf [170]

Figure IV.2 et Figure IV.3 afficher les calculs et les résultats DFT. Figure IV.2 démontre la bande interdite directe de ces matériaux, mettant en évidence un maximum de bande de valence (VBM) et un minimum de bande de conduction (CBM) au point Γ . La plus

IV.3. Propriétés électroniques

grande variance d'électronégativité observée entre les atomes Cl-Sn, Br-Sn et I-Sn conduit à un confinement plus prononcé de la bande de conduction, ce qui entraîne par conséquent des bandes interdites plus grandes pour les composés Cs_2SnBr_6 et Cs_2SnCl_6 par rapport à Cs_2SnI_6 .

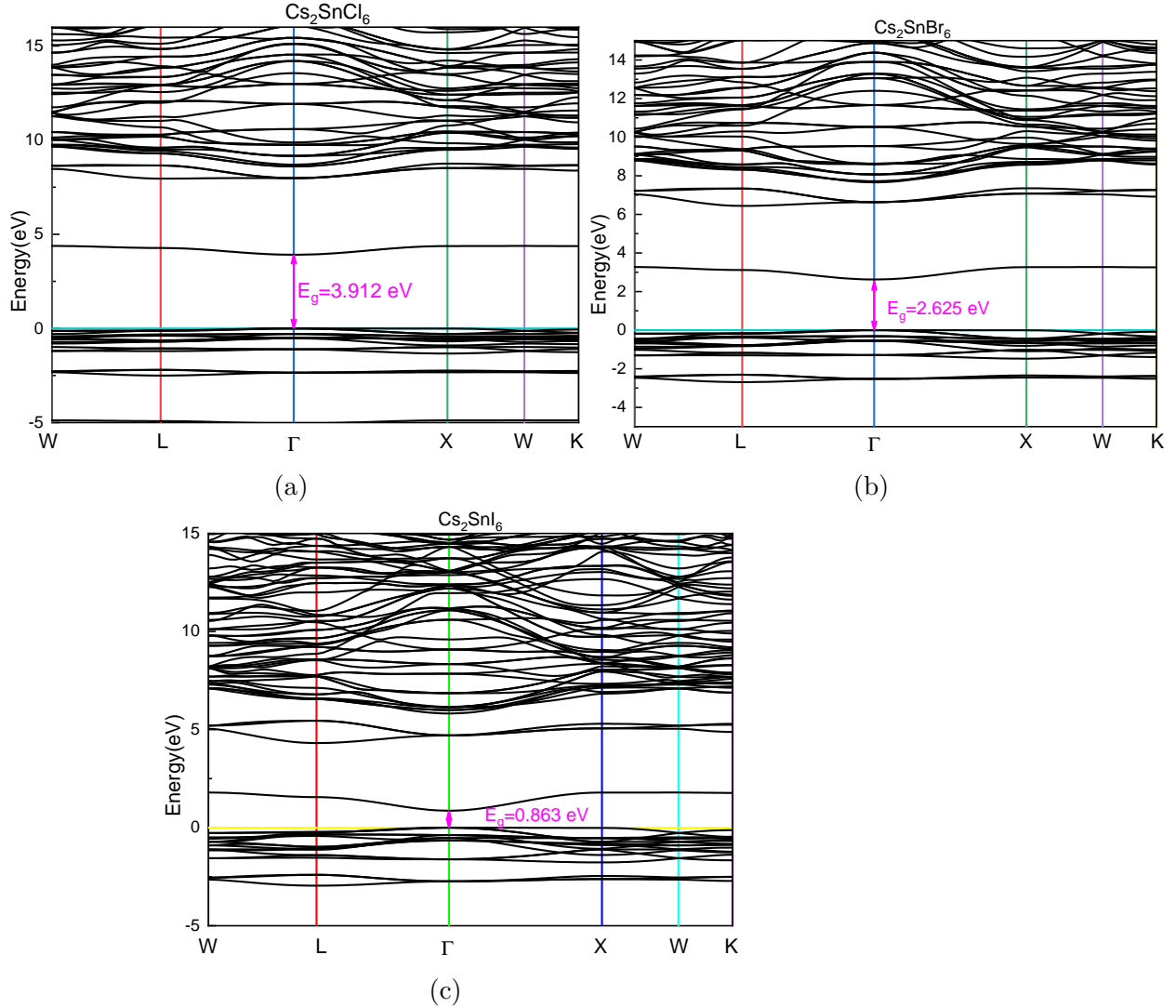


FIGURE IV.2 – Structure de bande de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) : a) Cs_2SnCl_6 . b) Cs_2SnBr_6 . c) Cs_2SnI_6 .

Les cartes de densité d'états totales des halogénures de pérovskite étudiés Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 et Cs_2SnI_6 ont été créées dans la gamme d'énergie de -6.7 eV à 6.8 eV pour confirmer le comportement semi-conducteur et isolant des matériaux étudiés en appliquant GGA+mBJ. Selon la densité d'états partielle, la bande de conduction autour du niveau de Fermi se compose principalement d'orbitales p d'halogène hybridées avec des orbitales Sn-s.

IV.3. Propriétés électroniques

Entre les deux bandes de conduction, il existe un écart de 3.07 eV pour Cs_2SnBr_6 et de 2.30 eV pour Cs_2SnI_6 . La bande de conduction supérieure de Cs_2SnBr_6 commence à 6.4 eV et se compose principalement d'orbitales Sn-p hybridées avec Br-s, Br-p et Br-d. La bande de conduction supérieure de Cs_2SnI_6 commence à 4.3 eV et comprend principalement des orbitales Sn-p hybridées avec I-s, I-p et I-d. Inversement, la bande de valence est formée par les orbitales p des halogènes, avec des largeurs de bande de 1.38 eV pour Cs_2SnCl_6 , 1.55 eV pour Cs_2SnBr_6 et 1.85 eV pour Cs_2SnI_6 , respectivement. Entre -2.1 et -2.9 eV, l'hybridation se produit entre une autre orbitale p d'halogène et l'orbitale Sn-p. À des niveaux d'énergie plus profonds, allant de -4.78 eV à -5.40 eV pour Cs_2SnCl_6 , de -5.54 eV à -5.19 eV pour Cs_2SnBr_6 et de -6.05 eV à -5.69 eV pour Cs_2SnI_6 , la bande de valence est principalement constituée de l'orbitale Sn-s.

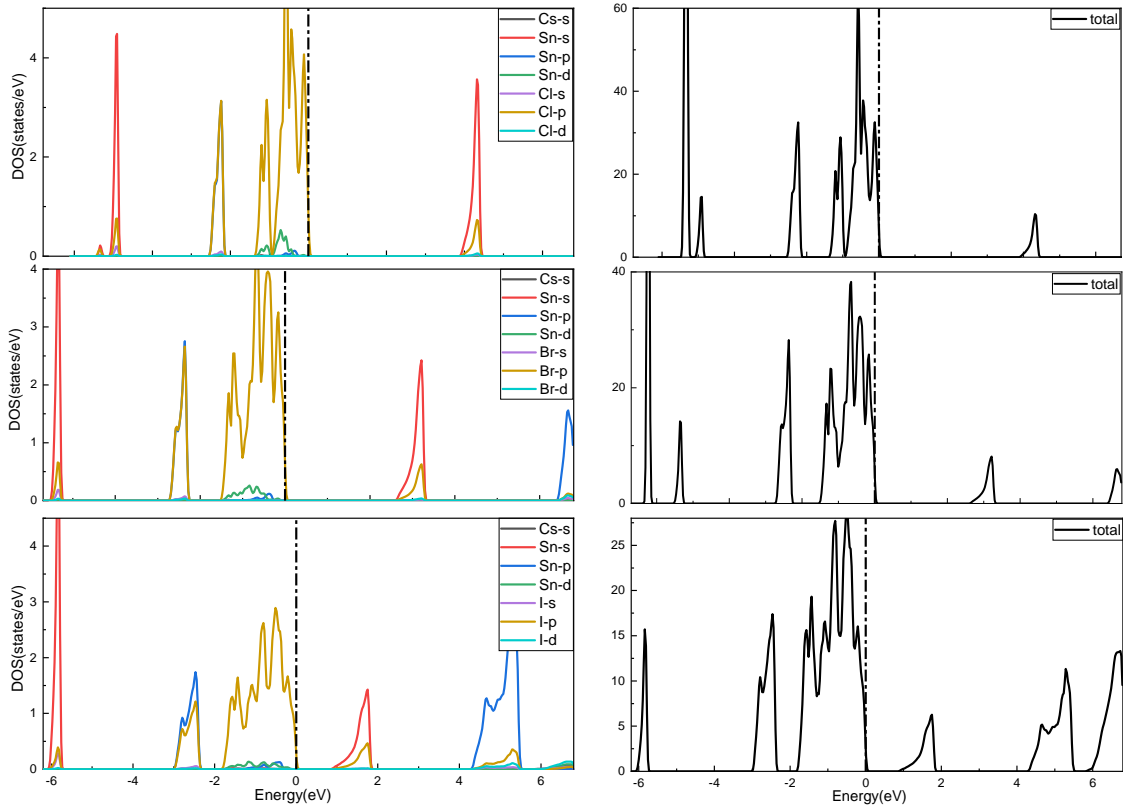


FIGURE IV.3 – Densité d'états totale et partielle calculée de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).

Les masses effectives des porteurs de charge, en particulier celles des trous (m_h^*) et des électrons (m_e^*), revêtent une importance considérable dans l'évaluation des matériaux semi-conducteurs. Cette importance découle de leur rôle dans la caractérisation des propriétés de transport des porteurs, une caractéristique étroitement liée à la structure de la bande

IV.3. Propriétés électroniques

électronique. La masse effective (m^*) et le rayon de Bohr de l'exciton (a_B) ont été estimés à l'aide des équations suivantes [179]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dK^2} \quad (\text{IV.2})$$

Et

$$a_B = \frac{0.0529\epsilon}{\left(\frac{\mu^*}{m_0}\right)} \quad (\text{IV.3})$$

Ici, \hbar est la constante de Planck réduite, E est l'énergie du porteur, k est le vecteur d'onde, ϵ est la constante diélectrique du matériau, μ^* est la masse réduite $\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}$ et m_0 masse de l'électron. Par conséquent, la masse effective est une quantité qui dépend de la direction. Dans un scénario très simplifié, où l'extremum de la bande d'énergie se produit précisément à $K = 0$ et suit une parabolique $E(k)$ (comme dans les composés Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$)), la masse effective se simplifie en une valeur scalaire qui ne dépend pas de la direction. Par conséquent, nous pouvons utiliser une seule masse effective scalaire. Dans cette étude, nous déterminons la masse effective des électrons et des trous (lourds/légers) au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence, respectivement, dans la vallée Γ de la courbure de la bande pour les composés Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$). Tableau IV.3 montre les masses effectives calculées des porteurs et les rayons de Bohr des excitons. Tableau IV.3, les masses effectives calculées sont cohérentes avec les résultats d'autres chercheurs [180]. Néanmoins, nos calculs capturent avec précision la tendance qualitative des valeurs de masse effective concernant les variations de la composition des halogénures. Par conséquent, la courbure importante de la bande de conduction résultant de la forte hybridation des états Sn-s et halogénure p a réduit la masse effective des électrons par rapport à celle des trous. Comme on peut le voir sur Tableau IV.3, Cs_2SnI_6 a le plus grand rayon de Bohr d'exciton parmi les trois matériaux, ce qui signifie une fenêtre spectrale plus large pour l'absorption de la lumière et le réglage des propriétés optiques. Les mobilités des porteurs de charge sont principalement détectées par leurs masses effectives, et comme les bandes dans ces pérovskites ont un ordre inversé, les masses des électrons et des trous lumineux seront un facteur affectant les mobilités des porteurs de charge. Les masses d'électrons et de trous lumineux plus faibles dans Cs_2SnI_6 entraîneraient de meilleures mobilités de ces porteurs de charge. En conséquence, on peut anticiper que le Cs_2SnI_6 en vrac présenterait une plus grande efficacité photovoltaïque.

IV.4. Propriétés optiques

TABLEAU IV.3 – masses effectives calculées et rayon de Bohr des excitons de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).

Composés	Cs_2SnCl_6	Cs_2SnBr_6	Cs_2SnI_6
m_e^*	0.07896	0.0566	0.02574
m_{hh}^*	1.38553	1.12784	0.50235
m_{hl}^*	0.18018	0.12589	0.02574
a_B	$1.486_{hh}/2.019_{hl}$	$2.53_{hh}/3.49_{hl}$	$9.62_{hh}/13.12_{hl}$

IV.4 Propriétés optiques

L'absorption optique est l'un des paramètres de base utilisés pour déterminer l'adéquation d'un matériau semi-conducteur aux dispositifs photovoltaïques et aux applications photocatalytiques, car elle détermine la quantité de rayonnement électromagnétique pouvant générer des électrons et des trous photogénérés. Le coefficient d'absorption peut être calculé à l'aide de la fonction diélectrique en utilisant la relation suivante [181, 182].

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)} \quad (\text{IV.4})$$

Ici, ω représente la fréquence angulaire, tandis que $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ représentent respectivement les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe. Le coefficient d'absorption de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) est calculé en utilisant le GGA + mBJ dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), couvrant la gamme de longueurs d'onde de 100 à 800 nm pour le rayonnement électromagnétique incident. Le coefficient d'absorption de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) avec des changements de longueur d'onde a été calculé jusqu'à 800 nm et illustré dans la Figure IV.4. Tous les matériaux étudiés présentent de multiples pics d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde supérieure à 100 nm, ce qui indique que ces matériaux sont bien adaptés aux applications optoélectroniques fonctionnant dans l'ultraviolet et la lumière visible. Cela indique que Cs_2SnCl_6 et Cs_2SnBr_6 ne sont utiles que dans la région ultraviolette lointaine du spectre électromagnétique pour générer des électrons et des trous photogénérés. Parmi les composés, Cs_2SnI_6 présente un pic d'absorption autour de $7.21 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre visible (370-790 nm), surpassant les valeurs d'absorption d'autres composés. En revanche, Cs_2SnCl_6 et Cs_2SnBr_6 présentent les pics d'absorption les plus faibles à 254 nm et 333 nm, respectivement, ce qui nuit aux performances photoélec-

IV.5. Propriétés photocatalytiques

triques dans la région visible par rapport à la courbe d'absorption de Cs_2SnI_6 .

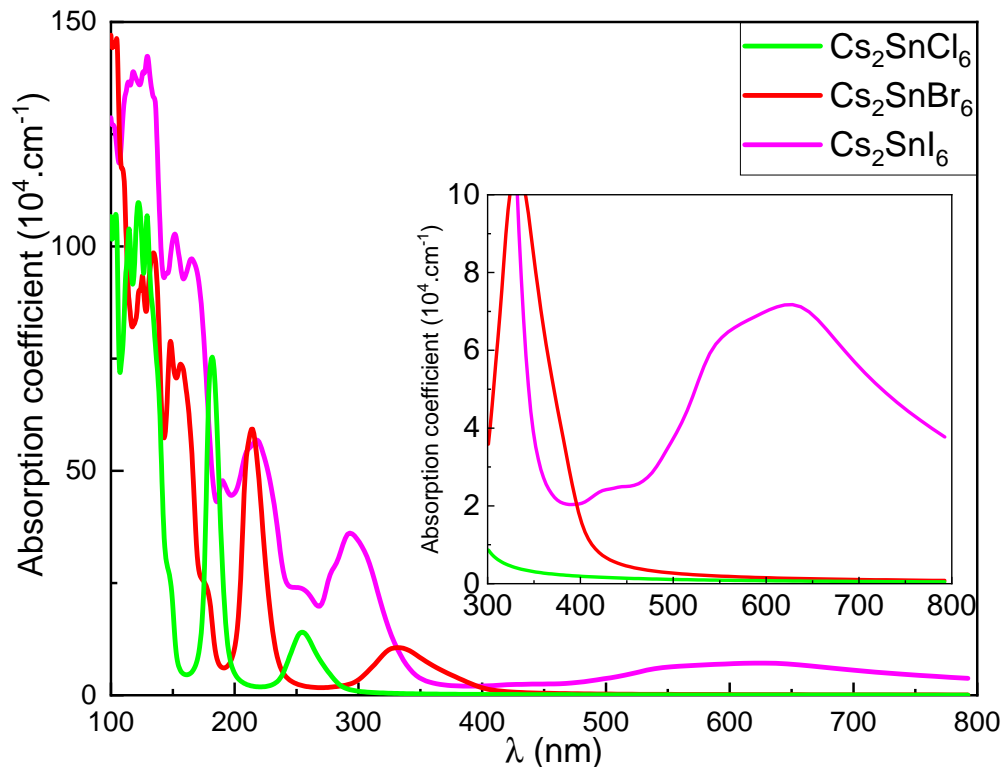


FIGURE IV.4 – Coefficient d'absorption calculé de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$).

IV.5 Propriétés photocatalytiques

Pour assurer la progression en douceur de la réaction photocatalytique, le potentiel supérieur VBM du semi-conducteur doit dépasser le potentiel redox de O_2/H_2O (+1.23 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE)). En comparaison, le potentiel inférieur CBM doit descendre en dessous du potentiel redox de H^+/H_2 (0 V par rapport à NHE). Selon les principes de la théorie thermodynamique, le positionnement adéquat de la distribution de potentiel et de la bande interdite d'un photocatalyseur, où la bande interdite est d'au moins 1.23 eV, sert à la fois de conditions nécessaires et suffisantes pour la séparation de l'eau par l'énergie solaire. D'autre part, les processus d'oxydation et de réduction de H_2O sont des réactions à plusieurs étapes à quatre et deux électrons, respectivement. Pendant le processus de transfert d'électrons, il existe une barrière d'activation entre les molécules d'eau et le photocatalyseur. Cette barrière fait que les réactions d'oxydation et de réduction

IV.5. Propriétés photocatalytiques

de l'eau nécessitent une surtension substantielle pour être entraînées, et elle nécessite que l'énergie des photons incidents dépasse la bande interdite du photocatalyseur. Par conséquent, la limite inférieure de la bande interdite doit être nettement supérieure à 1.23 eV pour permettre la séparation complète de l'eau. La bande interdite doit être inférieure à 3.0 eV pour utiliser la lumière visible et maximiser l'énergie solaire [35]. Pour calculer l'efficacité photocatalytique de Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), nous appliquons les formules empiriques basées sur l'électronégativité de Mulliken et la bande interdite électronique [123].

$$E_{CBM} = \chi_{GM} + E_0 - \frac{E_g}{2} \quad (IV.5)$$

Et

$$E_{VBM} = \chi_{GM} + E_0 + \frac{E_g}{2} \quad (IV.6)$$

E_{CBM} et E_{VBM} désignent respectivement les potentiels CBM et VBM des pérovskites. Le χ_{GM} fait référence à la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken [183]. E_g représente la bande interdite, et E_0 est fixé à -4.5 eV pour NHE, illustrant le facteur d'échelle entre le niveau redox de l'électrode de référence et l'échelle du vide absolu. Les résultats de calcul pour les trois potentiels de perovskite double étudiés sont présentés dans Figure IV.5. Malgré le fait que les bords de la bande de conduction et de valence du Cs_2SnCl_6 soient nettement inférieurs aux seuils thermodynamiques nécessaires à la séparation de l'eau, les dimensions du matériau limitent sa capacité à utiliser uniquement le segment UV lointain du rayonnement solaire dans ses processus photocatalytiques. En revanche, le maximum de la bande de valence (VBM) du Cs_2SnBr_6 se situe en dessous du potentiel nécessaire à l'oxydation de l'eau, tandis que son minimum de bande de conduction (CBM) dépasse le potentiel standard de l'électrode à hydrogène normale (NHE). L'alignement précis de l'état de gap central et des bords de la bande de valence dans le Cs_2SnBr_6 , combiné à sa capacité à absorber un spectre plus large de rayonnement solaire, indique sans ambiguïté la viabilité thermodynamique du matériau pour la séparation de l'eau, conduisant à une production accrue d'hydrogène. Malgré son excellent rayon de Bohr d'exciton, sa large bande interdite et son absorption décalée vers le rouge, l'analogue Cs_2SnI_6 était considéré comme un candidat peu prometteur pour la séparation photocatalytique de l'eau en raison de la position inappropriée du VBM par rapport à l'état d'oxydation de l'eau.

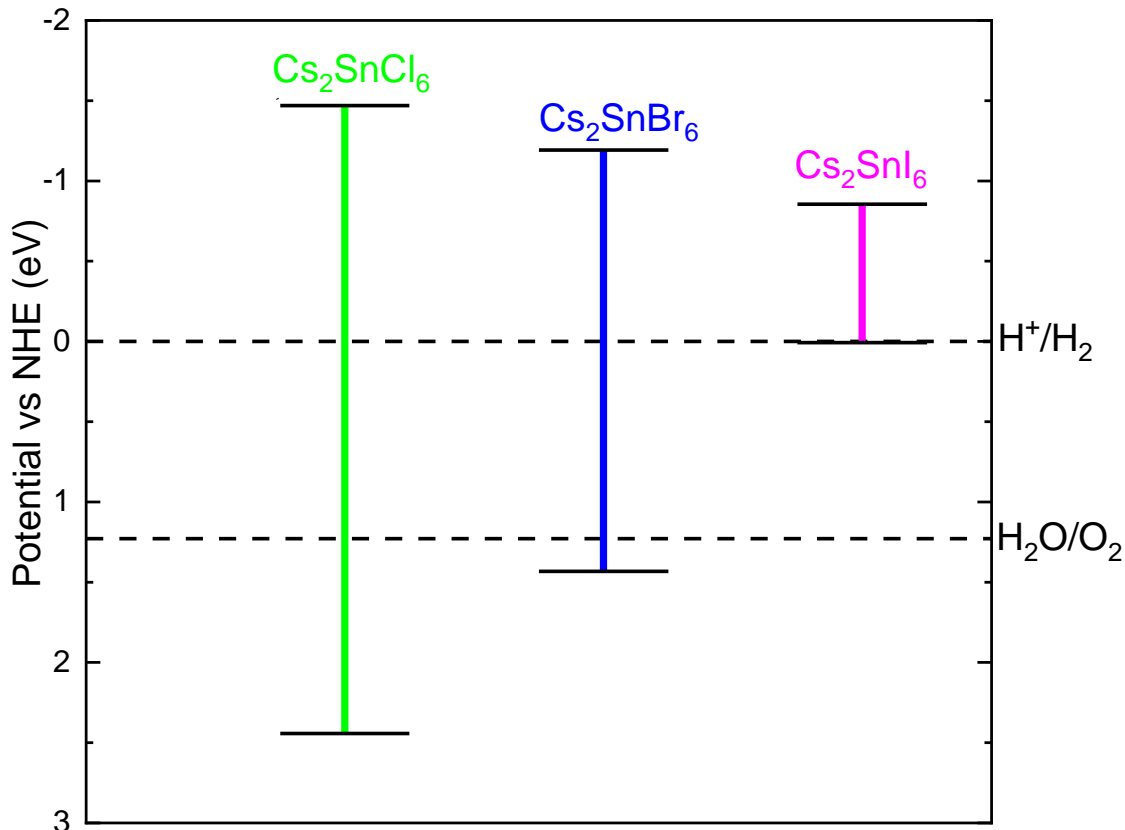


FIGURE IV.5 – Potentiels de bord calculés en fonction du NHE de Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) par rapport aux potentiels de réduction et d’oxydation de H_2O .

IV.6 Conclusion

La DFT utilisée dans le logiciel Wien2k est utilisée pour étudier la structure cristalline, la stabilité thermodynamique, la densité d’états électroniques, la structure de bande d’énergie et les propriétés optiques et photocatalytiques de Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Les paramètres de réseau calculés sont très similaires aux résultats expérimentaux et théoriques existants. Leurs constantes de réseau calculées avec la fonctionnelle GGA ont augmenté en suivant l’ordre des halogènes de Cl à Br à I en raison de leurs différences de rayons ioniques. De plus, les valeurs d’enthalpie de formation négative calculées indiquent que les réactions impliquées dans la formation de tous les composés étudiés sont exothermiques, confirmant que les composés Cs_2SnX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sont thermodynamiquement stables. Des semi-conducteurs appropriés avec des bandes interdites directes de 3.912 eV, 2.625 eV et 0.863 eV ont été prédits pour les matériaux pérovskites Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 et Cs_2SnI_6 respectivement en

IV.6. Conclusion

utilisant GGA + mBJ. De plus, les résultats théoriques ont démontré que les pérovskites examinées suivent le modèle traditionnel de remplacement de l'halogène ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) pour modifier la bande interdite. Les résultats montrent que ces trois matériaux ont une forte absorption optique dans la gamme ultraviolette et que les spectres d'absorption se décalent vers le rouge à mesure que la quantité d'atomes d'halogène augmente. Cs_2SnI_6 convient aux applications photovoltaïques en raison de sa bande interdite idéale, de sa faible masse effective, de son rayon de Bohr d'exciton élevé et de son absorption lumineuse optimale. La disposition des bords des bandes de conduction et de valence dans Cs_2SnBr_6 le positionne comme une option prometteuse pour exploiter le rayonnement solaire pour catalyser l'eau, permettant potentiellement la production d'hydrogène par photocatalyse. Par conséquent, la recherche DFT peut fournir des orientations théoriques et un soutien à la conception rationnelle de doubles pérovskites à hautes performances pour les applications photovoltaïques à cellules solaires et la séparation de l'eau solaire.

Évaluation de la performance des cellules solaires à double pérovskite à base de $Cs_2Au_2Br_6$ pour des applications photovoltaïques à l'aide de diverses techniques de simulation

V.1 Introduction

L'énergie solaire peut remplacer les combustibles fossiles en tant que source d'énergie propre et renouvelable, réduire les émissions de dioxyde de carbone et atténuer le réchauffement de la planète. Les frais d'installation des systèmes solaires ont diminué de plus de 70 % au cours des dernières décennies, ce qui a facilité l'une des plus importantes expansions de la nouvelle capacité de production d'électricité au cours des six dernières années. Alors qu'en 2010, elle ne représentait que 0.1 % de la production totale d'électricité aux États-Unis, sa part a grimpé à plus de 2 %. L'énergie solaire a encore un long chemin à parcourir avant d'atteindre son plein potentiel. Bien que la technologie solaire actuelle soit une source d'énergie plus propre que les combustibles fossiles, son processus de fabrication n'est pas encore respectueux de l'environnement. Au cours des dernières décennies, la communauté scientifique s'est concentrée sur le développement de technologies d'énergie solaire de nouvelle génération pour remplacer les technologies actuelles [1–4]. Depuis leur apparition en

2009, les pérovskites hybrides d'halogénure de plomb ont attiré l'attention du secteur photovoltaïque. En raison de son taux élevé d'absorption de la lumière et de sa tolérance aux défauts, le rendement atteint 22.1 %, soit presque le même que celui des cellules solaires commerciales en silicium [34, 184, 185]. Sa grande efficacité n'a pas conduit à sa commercialisation, principalement en raison (i) de la toxicité du plomb et (ii) de sa faible stabilité dans l'environnement ambiant. Le remplacement des cations organiques par du césium inorganique améliore la stabilité, mais jusqu'à présent, la présence de plomb semble inévitable. De nombreux matériaux ont été proposés comme alternatives, mais ils présentent soit une plus grande instabilité, soit une efficacité moindre [186–188]. Une alternative importante est apparue récemment : le double halogénure pérovskite $A_2BB'X_6$ [189], où A représente le césium, X l'un des halogènes, et B et B' les éléments +1 et +3. Plusieurs recherches expérimentales et théoriques étudient les combinaisons de B et B'. Cependant, la majorité de ces composés présentent des bandes interdites indirectes (entraînant des pertes de recombinaison plus élevées) ou des bandes interdites violettes élevées (entraînant une faible absorption) en raison de transitions optiquement interdites [190–192]. Une solution rapportée a démontré une transition d'un état indirect à un état direct, mais des inquiétudes persistent quant à sa toxicité [193–195]. Dans des conditions normales, $Cs_2Au_2X_6$ ($X = I, Br, Cl$) est une classe de composés présentant des propriétés semi-conductrices [165, 196]. Si les bandes interdites anticipées rendent ces matériaux prometteurs pour l'absorption solaire, ils n'ont pas encore été explorés d'un point de vue photovoltaïque. Dans une publication récente, Debbichi et al [197] ont effectué un examen théorique du $Cs_2Au_2I_6$ et ont suggéré son potentiel en tant que matériau prometteur pour l'absorption photovoltaïque. Giorgi et al [198] ont confirmé la présence d'excitons à faible énergie de liaison dans ce composé, comme dans le $MAPbI_3$, ce qui laisse présager des performances photovoltaïques favorables. Néanmoins, de nombreux aspects cruciaux n'ont pas été examinés de manière adéquate dans ces études, tels que (i) l'évaluation de l'efficacité solaire et (ii) les caractéristiques de la bande interdite. Enfin, Kangsabanik et al [199] ont étudié les propriétés optiques et électroniques et la physique des défauts des absorbeurs photovoltaïques sans plomb $Cs_2Au^I Au^{III} X_6$ ($X = I, Br$) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce travail démontre une bonne structure électronique qui conduit à des intensités de transition optique élevées et à une augmentation rapide du spectre d'absorption près de la bande interdite. Dans cette étude, nous explorons les propriétés structurales, optiques et électroniques du $Cs_2Au_2Br_6$ du point de vue des applications photovoltaïques en utilisant des simulations complètes de premier principe et

SCAPS-1D.

V.2 Propriétés structurales et stabilité thermodynamique

Dans des conditions normales, $Cs_2Au_2Br_6$ cristallise sous la forme d'une structure pérovskite double avec un groupe spatial I4/mmm (n° 139). Les deux types d'atomes d'or, $Au_{(2a)}$ et $Au_{(2b)}$, sont positionnés respectivement sur les sites (0, 0, 0) et (0, 0, 0.5), tandis que $Cs_{(4d)}$, $Br_{(4e)}$ et $Br_{(8h)}$ sont situés sur les sites (0, 0.5, 0.25), (0, 0, 0.29) et (0.22, 0.22, 0). Le tableau V.1 résume les paramètres de réseau de la pérovskite double $Cs_2Au_2Br_6$ après relaxation géométrique complète, ainsi que les valeurs empiriques et théoriques. Les constantes de réseau calculées de la double pérovskite $Cs_2Au_2Br_6$ correspondent aux valeurs empiriques et théoriques, ce qui indique que la méthode de calcul actuelle est crédible. Après avoir optimisé la structure cristalline, l'enthalpie de formation (ΔH_f) a été calculée à l'aide de l'équation V.1 pour étudier la stabilité thermodynamique du composé $Cs_2Au_2Br_6$ [200].

$$\Delta H_f = E_t^{Cs_2Au_2Br_6} - (2E_t^{Cs} + 2E_t^{Au} + 6E_t^{Br}) \quad (V.1)$$

Dans ce contexte, $E_t^{Cs_2Au_2Br_6}$ désigne l'énergie globale de l'état fondamental de $Cs_2Au_2Br_6$, tandis que E_t^{Cs} , E_t^{Au} et E_t^{Br} désignent les énergies de l'état fondamental de Cs, Au et Br dans leurs formes globales, respectivement [201]. Il est bien connu que le signe négatif de l'enthalpie de formation d'un composé indique que de l'énergie thermique est libérée dans l'environnement externe au cours du processus de formation. La réaction de formation est donc exothermique, ce qui indique la stabilité du composé et sa facilité de synthèse dans des conditions ambiantes [202]. Le Tableau V.1 montre que la valeur ΔH_f indique que la structure $Cs_2Au_2Br_6$ est thermodynamiquement favorable et peut être formée au cours des expériences. En outre, le Tableau V.1 montre que nos conclusions sont en parfaite adéquation avec d'autres résultats de simulation.

V.3. Propriétés électroniques

TABLEAU V.1 – Constantes de réseau et enthalpie de formation (ΔH_f) pour $Cs_2Au_2Br_6$ à volume d'équilibre, comparées à d'autres résultats.

Paramètres	Ce travail	Expérimental	Autres calculs
a (Å)	7.7649	7.7593 ^a	7.9426 ^b
c (Å)	11.2915	11.3079 ^a	11.8048 ^b
ΔH_f (eV/atom)	-0.9779	-	-1.4110 ^a , -0.1099 ^c

^a Réf [203]; ^b Réf [204]; ^c Réf [199]

V.3 Propriétés électroniques

L'une des caractéristiques essentielles des matériaux pérovskites réside dans leur bande interdite. La bande interdite optimale des cellules solaires à pérovskite à jonction unique se situe généralement entre 0.9 et 1.6 eV [205, 206]. La bande interdite de la pérovskite $Cs_2Au_2Br_6$ a été calculée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) aux niveaux GGA et TB-mBJ, et les valeurs calculées de la bande interdite sont présentées dans le Tableau V.2 avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Comme l'indique le Tableau V.2, les valeurs actuelles sont cohérentes avec les résultats théoriques obtenus par la même méthode. En outre, les valeurs obtenues par GGA et TB-mBJ sont très proches de la valeur expérimentale. L'examen de la structure des bandes électroniques est essentiel pour classer les semi-conducteurs en deux catégories : les semi-conducteurs directs et les semi-conducteurs indirects. C'est pourquoi la structure de bande du $Cs_2Au_2Br_6$ est analysée afin de mieux comprendre ses applications potentielles futures. Des données précises concernant les bandes interdites sont cruciales pour l'application pratique d'un matériau. Il est essentiel de souligner que la structure de bande est calculée le long d'un chemin K extrêmement symétrique. La Figure V.1 illustre le profil de la structure de bande du $Cs_2Au_2Br_6$ produit à l'aide de la méthode GGA. Le $Cs_2Au_2Br_6$ présente une caractéristique de bande interdite directe, avec une valeur de bande interdite de 1.023 eV, ce qui suggère son utilisation dans des applications photovoltaïques. Afin d'explorer en profondeur les caractéristiques électroniques dérivées de la structure de bande électronique du $Cs_2Au_2Br_6$, nous avons effectué des calculs supplémentaires pour sa densité totale d'états (TDOS) et sa densité partielle d'états (PDOS), comme le montre la Figure V.1. Comme le montre clairement la Figure V.1, la densité totale d'états (TDOS) du composé étudié confirme que ce composé a un comportement de semi-conducteur. La Figure V.1 montre que la région de -6 à -4.8 eV dans la bande de valence

V.3. Propriétés électroniques

est dominée par les états Au-d, tout comme la région de -4.28 à -4 eV. Entre les bandes de valence, il y a deux lacunes de 0.15 eV et 0.5 eV. Dans la gamme de -4 à 0 eV, il y a une hybridation très prononcée entre les états Au-d et Br-p. Par ailleurs, la bande de conduction entourant le niveau de Fermi est principalement composée d'états Au-d hybridés avec des états Br-p. En outre, il existe un écart de 1.10 eV entre les deux bandes de conduction. Enfin, la bande de conduction supérieure commence à 6.4 eV et se compose principalement d'états Au-s hybridés avec des états Br-s, Br-p et Br-d.

TABLEAU V.2 – Bande interdite de $Cs_2Au_2Br_6$.

E_g (eV)			
Ce travail		Expérimental	Autres calculs
1.023 (GGA)	1.024 (TB-mBJ)	1.40 ^a	0.74 ^a ; 0.93 ^a

^a Réf [207]

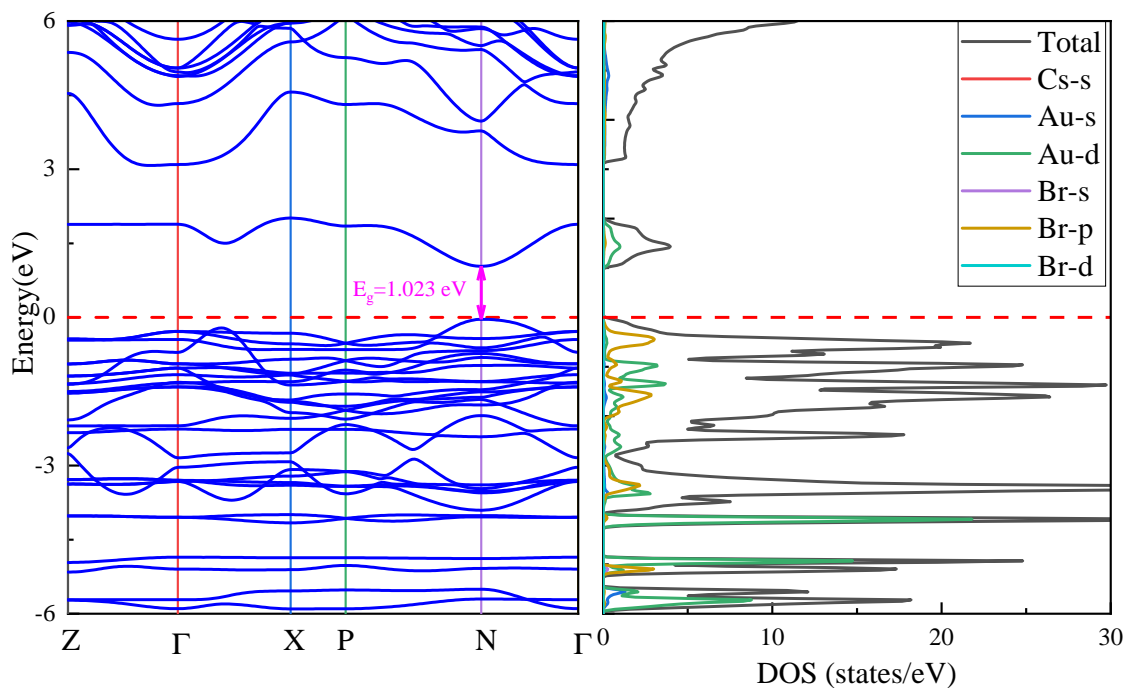


FIGURE V.1 – Structure de bande et densité d'états de $Cs_2Au_2Br_6$.

V.4 Propriétés optiques

De nombreux matériaux appartenant au groupe $Cs_2B^+B^{3+}X_6$ présentent une absorption optique favorable en raison de leurs propriétés électroniques intrigantes, notamment une bande interdite réglable et une mobilité élevée des porteurs. Par conséquent, les pérovskites doubles sans plomb sont devenues le matériau de choix pour la création de cellules solaires à haut rendement. Motivés par les propriétés électroniques remarquables du $Cs_2Au_2Br_6$, nous avons estimé ses propriétés optiques. Les paramètres optiques d'une substance peuvent être dérivés de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, qui dépend de la fréquence et qui illustre la réponse du matériau au rayonnement électromagnétique externe [208]. L'expression de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ est la suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{V.2})$$

La partie réelle de la constante diélectrique, notée $\epsilon_1(\omega)$, régit la polarisation de la lumière et représente l'énergie que l'onde électromagnétique dépose lorsqu'elle se déplace dans le milieu. Sur la base des données présentées dans la Figure V.2, il est évident que les constantes diélectriques dans le plan ZZ dépassent celles du plan XX d'un ordre de grandeur, ce qui confirme l'anisotropie optique prononcée des matériaux [197, 198]. Les spectres de $\epsilon_1(\omega)$ sont représentés à la Figure V.2, illustrant les constantes diélectriques statiques ϵ_{ZZ} et ϵ_{XX} qui sont respectivement d'environ 3.946 et 8.743. Sur la base de ces valeurs, nous avons calculé la valeur moyenne, qui peut servir de paramètre de base pour prédire la performance des cellules solaires à base de $Cs_2Au_2Br_6$ et de tinite. Le spectre de la Figure V.2 révèle que $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec l'énergie du photon, atteignant des pics à des énergies de 1.08 et 4.56 eV pour ϵ_{XX} et ϵ_{ZZ} , respectivement, principalement liés à des transitions optiques directes. Ensuite, une baisse rapide est observée à des niveaux d'énergie élevés. La Figure V.2 illustre le tracé de la constante diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons entrants, mettant en évidence la transition de l'électron d'un état d'énergie occupé à un état d'énergie inoccupé. Le résultat de $\epsilon_2(\omega)$ dans la Figure V.2 montre un premier pic à environ 1.77 eV pour ϵ_{XX} et deux pics plus petits pour ϵ_{ZZ} à environ 1.85 eV et 2.95 eV. Ces valeurs indiquent que ce matériau est idéal pour les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans la lumière visible. En outre, ϵ_{XX} et ϵ_{ZZ} présentent des pics légèrement supérieurs au domaine visible.

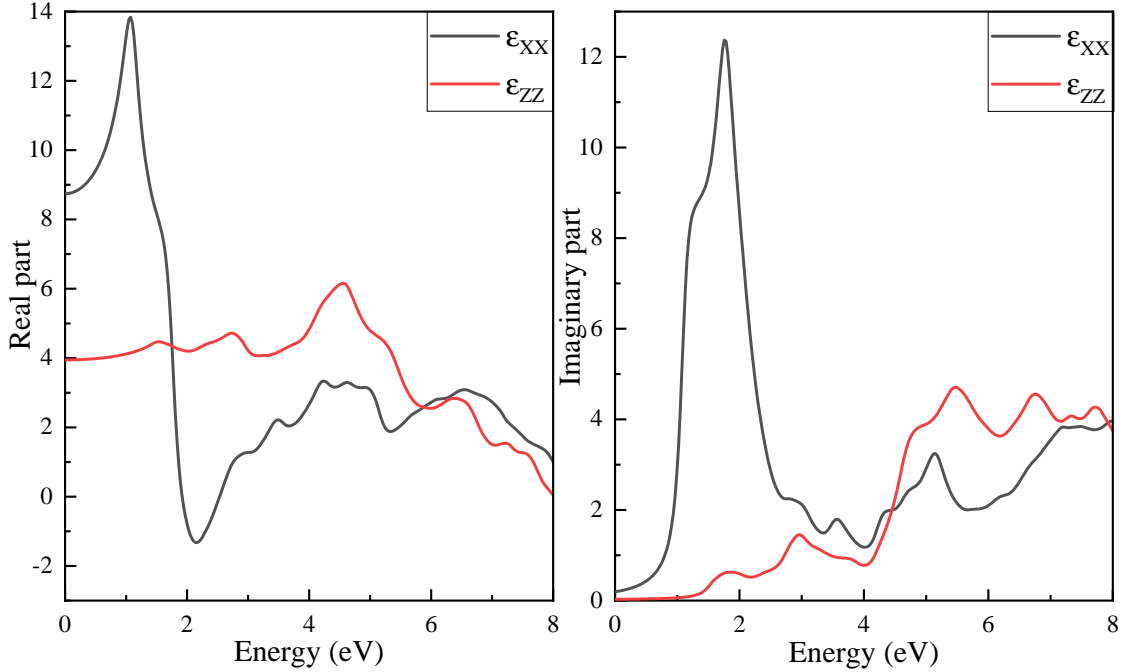


FIGURE V.2 – Fonction diélectrique montrant les parties réelles et imaginaires de $Cs_2Au_2Br_6$.

Le coefficient d'absorption (α) fournit de nombreuses informations sur les capacités photovoltaïques d'un matériau. Le coefficient d'absorption est calculé en utilisant la fonction diélectrique par le biais de cette équation mathématique :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)} \quad (V.3)$$

La Figure V.3 montre le spectre du coefficient d'absorption de $Cs_2Au_2Br_6$. Tout d'abord, nous pouvons constater une grande différence entre α_{XX} et α_{ZZ} en raison de leurs vecteurs de polarisation. En outre, α_{XX} et α_{ZZ} présentent des pics d'absorption proéminents centrés sur 218 nm et 238 nm, respectivement. Cependant, α_{XX} et α_{ZZ} ont leurs petits pics d'absorption du rayonnement solaire à 345 et 416 nm de longueur d'onde, respectivement, et un autre pic d'absorption pour α_{XX} apparaît également à 413 nm. Enfin, α_{XX} présente un pic d'absorption élevé à 625 nm. L'augmentation de l'absorption de α_{XX} à 625 nm est due aux transitions entre les états inoccupés Br-p et Au-d.

La masse effective (m^*), l'énergie de liaison des excitons (E_b^{ex}) et le rayon de Bohr des excitons (a_B) sont des paramètres critiques pour les matériaux d'absorption de la lumière des systèmes photovoltaïques. L'importance de l'évaluation des matériaux semi-conducteurs

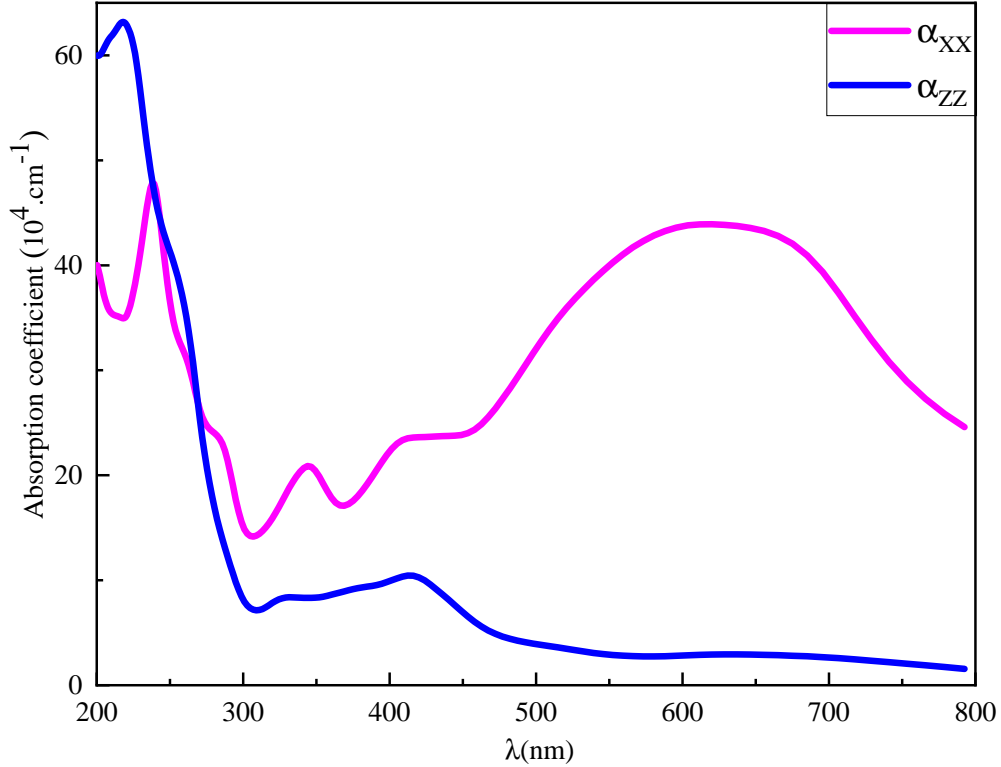


FIGURE V.3 – Coefficient d’absorption de $Cs_2Au_2Br_6$.

réside en grande partie dans les masses effectives des porteurs de charge, notamment des électrons (m_e^*) et des trous (m_h^*). Ces masses jouent un rôle crucial dans l’évaluation des caractéristiques de transport des porteurs, qui sont étroitement liées à la structure de la bande électronique. En outre, l’énergie de liaison de l’exciton est l’énergie nécessaire pour séparer un exciton en ses éléments constitutifs, à savoir un électron et un trou. Il s’agit d’une mesure de la force de l’attraction entre l’électron et le trou à l’intérieur de l’exciton. La valeur de l’énergie de liaison des excitons varie en fonction du matériau et de ses propriétés, allant typiquement de quelques milliélectronvolts à plusieurs centaines de milliélectronvolts dans les semi-conducteurs [209]. Le rayon de Bohr des excitons désigne l’échelle de longueur caractéristique associée aux excitons dans un matériau, à l’instar du rayon de Bohr dans le contexte des atomes. En règle générale, elle varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres dans la plupart des matériaux [179]. La masse effective, l’énergie de liaison de l’exciton et les équations suivantes ont été utilisées pour estimer le rayon de Bohr de l’exciton [210]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dK^2} \quad (\text{V.4})$$

V.5. Propriétés photovoltaïques

$$E_b^{ex} = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{\mu^*}{m_0 \epsilon^2} \approx 13.56 \frac{\mu^*}{m_0 \epsilon^2} \quad (\text{V.5})$$

$$a_B = \frac{0.0529\epsilon}{\frac{\mu^*}{m_0}} \quad (\text{V.6})$$

Dans ce cadre, \hbar symbolise la constante de Planck réduite, K désigne le vecteur d'onde, E signifie l'énergie du porteur, ϵ représente la constante diélectrique, μ^* denote la masse réduite, et m_0 représente la masse de l'électron. Le Tableau V.4 présente l'énergie de liaison des excitons calculée, les rayons de Bohr des excitons et les masses effectives des porteurs. D'après le Tableau V.4, le $Cs_2Au_2Br_6$ a des masses plus faibles pour le trou et l'électron, ce qui implique un résultat plus large dans la mobilité accrue de ces porteurs de charge. L'énergie de liaison des excitons obtenue ici est déficiente et similaire à celle du silicium, 15 meV [211]. La valeur obtenue dans cette étude est comparativement plus faible que l'énergie de liaison des excitons calculée pour $CH_3NH_3PbI_3$ [212]. Cette variation pourrait être attribuée à la constante diélectrique élevée observée dans notre étude. Enfin, le $Cs_2Au_2Br_6$ possède un grand rayon de Bohr pour les excitons, ce qui permet d'élargir la gamme des longueurs d'onde pour l'absorption de la lumière et l'ajustement des propriétés optiques.

TABLEAU V.3 – masses effectives calculées, énergie de liaison des excitons et rayon de Bohr des excitons du $Cs_2Au_2Br_6$.

Systems	$m_e^*(m_0)$	$m_h^*(m_0)$	E_b^{ex} (eV)	a_B (nm)
$Cs_2Au_2Br_6$	0.076	0.258	0.0197	5.7183

V.5 Propriétés photovoltaïques

Après avoir analysé les réponses optiques du $Cs_2Au_2Br_6$, comme indiqué précédemment, notre prochaine étape consiste à effectuer des simulations numériques des cellules solaires. Dans ces simulations, nous utilisons le matériau en question comme couche absorbante. La Figure V.4 présente une vue schématique de la cellule solaire $ITO/TiO_2/Cs_2Au_2Br_6/spiro-OMeTAD/Mo$. Cette conception de cellule solaire utilise l'ITO comme couche de contact avant et le Mo comme couche de contact arrière, tandis que le $Cs_2Au_2Br_6$ sert de couche d'absorption principale, le TiO_2 est la couche responsable du transport des électrons et le matériau de transport des trous utilisé est le composé organique Spiro-OMeTAD. En outre, les performances photovoltaïques de $ITO/TiO_2/Cs_2Au_2Br_6/spiro-OMeTAD/Mo$ ont été

V.5. Propriétés photovoltaïques

prédites à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D. Avec le simulateur SCAPS-1D, nous pouvons ajuster la concentration de porteurs et l'épaisseur des couches à l'intérieur de la cellule solaire. En outre, quatre paramètres photovoltaïques des cellules solaires sont fournis, notamment le rendement de conversion de puissance (η (%)), la densité de courant de court-circuit (J_{SC}), le facteur de remplissage (FF (%)) et la tension en circuit ouvert (V_{OC}) [213]. Le Tableau V.4 énumère les paramètres d'entrée utilisés pour cette simulation [1, 4, 214].

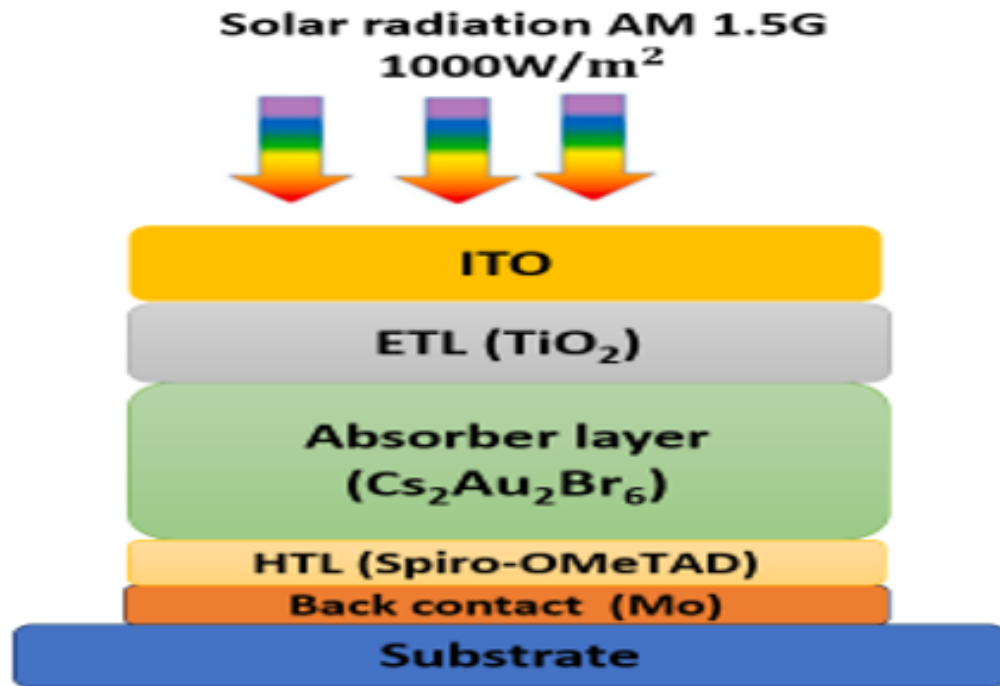


FIGURE V.4 – Représentation schématique du dispositif de cellule solaire $Cs_2Au_2Br_6$.

L'énergie de la bande interdite (E_g) des matériaux utilisés dans la conception des cellules solaires a un impact direct sur la performance des cellules photovoltaïques. Essentiellement, l'élément principal qui affecte la capacité des PSC à absorber la lumière est leur bande interdite (E_g) [215]. Le diagramme des bandes d'énergie offre une perspective sur l'alignement des bandes, qui affecte le transport des porteurs photogénérés et leur recombinaison à travers l'hétérojonction, influençant en fin de compte la performance des cellules solaires. La Figure V.5 illustre le diagramme de bande de la cellule de référence $Cs_2Au_2Br_6$. D'après la Figure V.5, la région critique du diagramme de bande se situe à la jonction où les couches absorbante ($Cs_2Au_2Br_6$) et tampon (TiO_2) se croisent, révélant une structure en forme de pointe.

V.5. Propriétés photovoltaïques

TABLEAU V.4 – Paramètres des matériaux utilisés pour la simulation SCAPS-1D.

Paramètres	ITO	TiO ₂	Cs ₂ Au ₂ Br ₆	Spiro-OMeTAD
E_g (eV) : Bande interdite	3.6	3.2	1.023	2.9
χ (eV) : Affinité électronique	4.5	3.9	4.5	2.2
ϵ_r : Permissivité diélectrique	8.9	9	6.34	3
N_c (cm ⁻³) : Densité d'états de la bande de conduction	2.2×10^{18}	1×10^{18}	5.29×10^{18}	2.5×10^{18}
N_v (cm ⁻³) : Densité d'états de la Bande de Valence	1.8×10^{19}	1×10^{19}	3.29×10^{18}	18×10^{18}
μ_e (cm ² /V.s) : Mobilité des électrons	50	20	10	2×10^{-4}
μ_p (cm ² /V · s) : Mobilité du trou	50	10	10	2×10^{-4}
m_h^* (m_0) : Masse effective du trou	-	-	0.258	-
m_e^* (m_0) : Masse effective de l'électron	-	-	0.076	-

Les interfaces avec des caractéristiques en forme de pointes sont réputées pour leur efficacité exceptionnelle [216]. Cette amélioration provient d'une meilleure collecte des électrons attribuée à une réduction des taux de recombinaison à l'interface. Cela permet d'augmenter le V_{OC} et donc d'améliorer les performances globales de la cellule solaire.

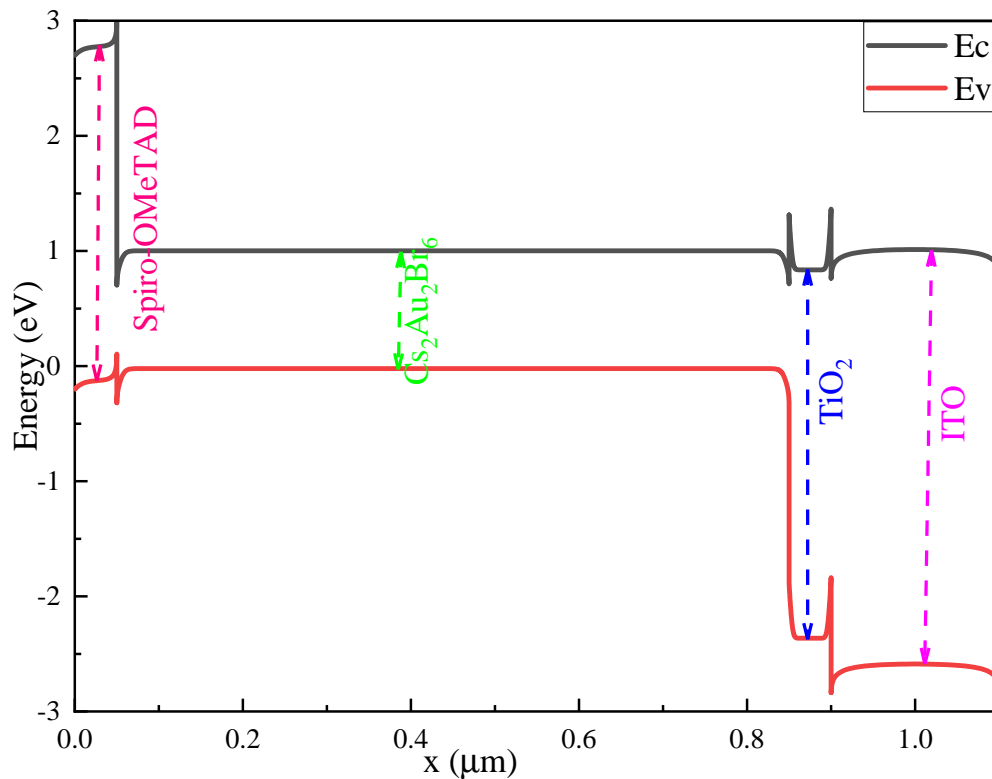


FIGURE V.5 – Diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire $Cs_2Au_2Br_6$.

La couche absorbante d'une cellule solaire à couche mince est essentielle car c'est là que l'effet photovoltaïque produit des paires de porteurs de charge [217]. L'épaisseur de la couche absorbante et la densité des porteurs de charge affectent également les quatre

V.5. Propriétés photovoltaïques

paramètres photovoltaïques de la cellule solaire [214]. Dans ce segment, nous évaluons les impacts de l'épaisseur de la couche absorbante de $Cs_2Au_2Br_6$, de la densité de dopage et de la température sur quatre paramètres photovoltaïques de la cellule. Dans la première section, nous avons augmenté l'épaisseur de la couche de $Cs_2Au_2Br_6$ de $0.2 \mu m$ à $2 \mu m$ et la densité de porteurs N_A de $10^{14} cm^{-3}$ à $10^{20} cm^{-3}$. La Figure V.6 montre comment J_{SC} , V_{OC} , FF et η varient en fonction de la concentration de dopage et de l'épaisseur des cellules solaires $Cs_2Au_2Br_6$. Lorsque l'épaisseur de la couche de $Cs_2Au_2Br_6$ et la densité des porteurs de charge sont inférieures à $0.4 \mu m$ et $10^{17} cm^{-3}$, respectivement, les paramètres du dispositif sont nuls car les porteurs excédentaires se rejoignent au niveau du contact arrière. Nous avons choisi une épaisseur de $0.8 \mu m$ et une densité de porteurs de $10^{18} cm^{-3}$ comme optimales pour notre cellule solaire, atteignant un rendement de 22.31%. Les valeurs J_{SC} maximales ont été trouvées dans toutes les gammes d'épaisseur avec une concentration de porteurs d'environ $10^{19} cm^{-3}$.

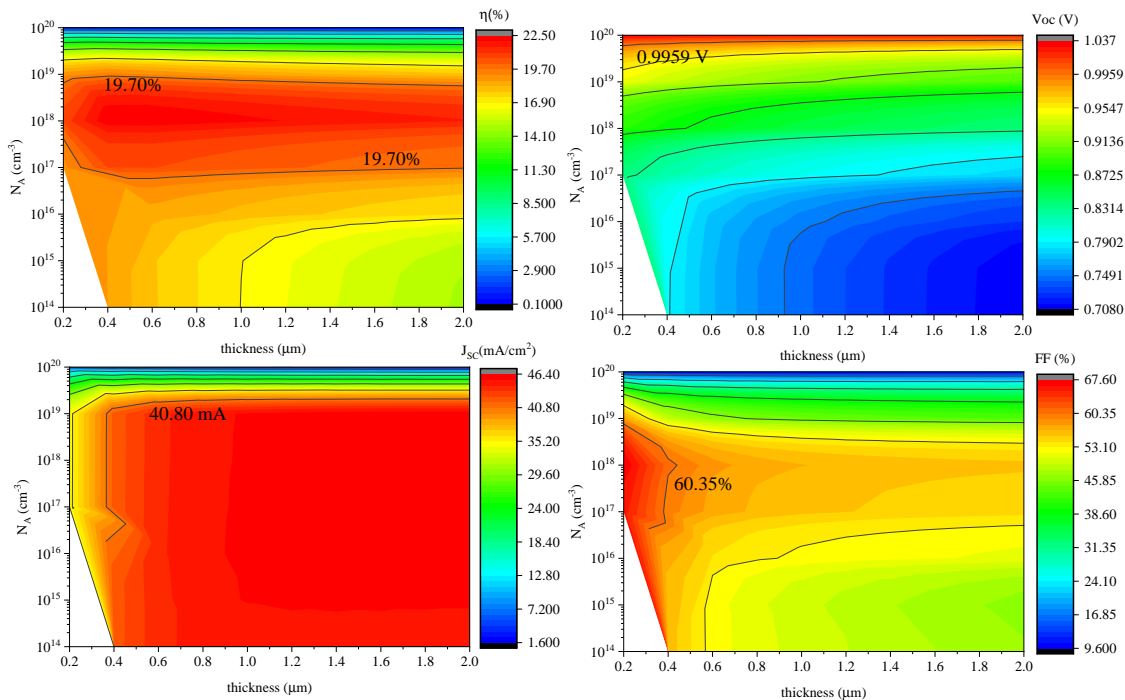


FIGURE V.6 – L'épaisseur de la couche absorbante $Cs_2Au_2Br_6$ et la densité de porteurs ont un impact sur les caractéristiques photovoltaïques.

En outre, les valeurs FF les plus élevées ont été découvertes pour toutes les gammes d'épaisseur avec une concentration de porteurs inférieure à $10^{19} cm^{-3}$. La Figure V.6 montre une diminution systématique du V_{OC} avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche ab-

V.6. Conclusion

sorbante à de faibles concentrations de porteurs. En résumé de notre recherche, nous avons représenté graphiquement les caractéristiques de la densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire proposée (Figure V.7) dans les conditions optimales pour la couche absorbante de $Cs_2Au_2Br_6$.

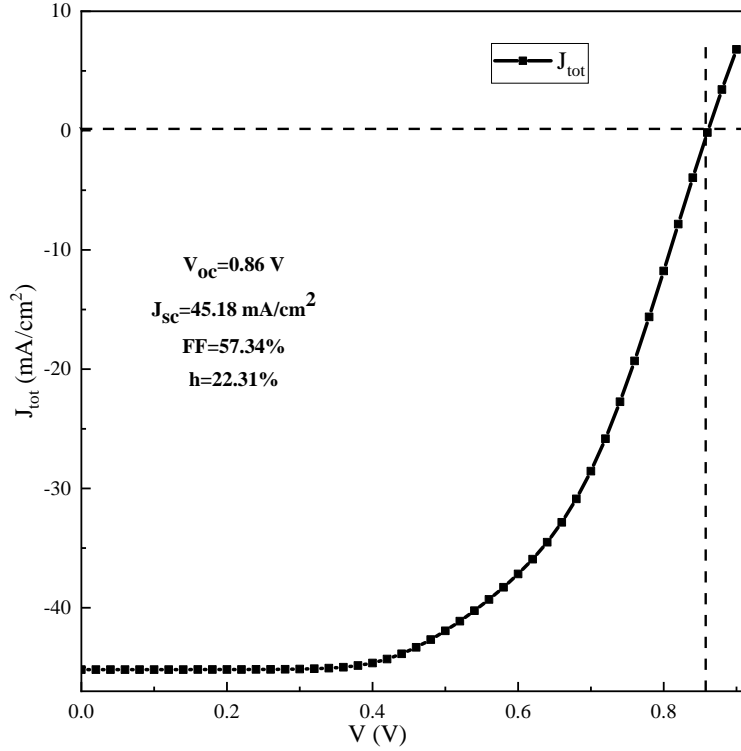


FIGURE V.7 – Caractéristiques J-V de la cellule solaire $Cs_2Au_2Br_6$.

V.6 Conclusion

En résumé, nous avons utilisé les premiers principes et les simulations SCAPS-1D pour étudier les propriétés structurales, optiques, électroniques et photovoltaïques du $Cs_2Au_2Br_6$. Les paramètres structuraux calculés sont cohérents avec les données expérimentales, et l'enthalpie de formation montre que le $Cs_2Au_2Br_6$ est thermodynamiquement stable. Les calculs des propriétés électroniques révèlent que ce composé présente un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe ($E_g = 1.023$ eV). En outre, un bord d'absorption net est accompagné d'un coefficient d'absorption élevé 10^5 cm⁻¹ pour $Cs_2Au_2Br_6$ et d'une faible énergie de liaison des excitons de 19.7 meV, ce qui indique une photo-excitation améliorée. C'est pourquoi nous avons cherché à identifier les paramètres optimaux pour notre

V.6. Conclusion

cellule solaire. Nous avons constaté qu'une épaisseur de $0.8 \mu m$ pour le $Cs_2Au_2Br_6$ permettait d'obtenir un rendement de 22.31 % avec du Mo comme électrode de contact arrière. Par conséquent, nos recherches ont donné des résultats encourageants pour le développement de cellules solaires à couche mince.

Conclusion générale

Pour conclure, notre recherche offre une exploration complète de matériaux avancés optimisés pour des applications en énergie photovoltaïque et photocatalytique, en intégrant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) ainsi que le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ), tels qu'implémentés dans le code de calcul wien2k. En outre, la deuxième partie porte sur la simulation numérique d'une nouvelle structure de cellule solaire à base de $Cs_2Au_2Br_6$, en utilisant le simulateur SCAPS-1D.

Premièrement, l'étude de $BaHfO_3$ dopé au vanadium (V) et au phosphore (P) a révélé un potentiel remarquable pour transformer cet isolant en semi-conducteur direct. En utilisant des dopants spécifiques, nous avons observé une réduction de la bande interdite de 5.51 eV à 1.40 eV, ce qui permet au matériau de basculer d'un état isolant à un semi-conducteur direct aux propriétés électroniques et optiques nettement améliorées. Le V et le P, incorporés dans le réseau de $BaHfO_3$, modifient la bande interdite et augmentent l'absorption dans le spectre visible, ce qui est fondamental pour capter l'énergie solaire efficacement. Cette optimisation rend $BaHf_{0.875}V_{0.125}O_{2.9584}P_{0.0416}$ particulièrement prometteur pour les cellules photovoltaïques et les systèmes de photocatalyse. La faisabilité d'une incorporation stable et simultanée de V et de P, confirmée par des énergies de formation favorables, soutient également l'idée de pouvoir adapter les propriétés des oxydes complexes en ajustant leur composition à l'échelle atomique.

En deuxième lieu, l'analyse des perovskites halogénées de type Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) a confirmé leur stabilité thermodynamique et a permis de détailler leurs propriétés opto-

V.6. Conclusion

électroniques. En étudiant la relation entre le type d'halogène et les propriétés de la bande interdite, nous avons découvert que ces perovskites suivent un modèle de rétrécissement de la bande interdite dans l'ordre $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, passant de 3.912 eV pour Cs_2SnCl_6 à 0.863 eV pour Cs_2SnI_6 . Ce rétrécissement progressif, accompagné d'une augmentation de l'absorption dans le visible et d'un décalage du spectre d'absorption vers le rouge, rend Cs_2SnI_6 particulièrement apte pour des applications photovoltaïques, car il présente une bande interdite idéale, une faible masse effective, et un fort coefficient d'absorption dans le visible. D'autre part, Cs_2SnBr_6 , avec une disposition optimale des bandes de valence et de conduction, montre un potentiel pour la photocatalyse de l'eau, permettant la génération d'hydrogène en exploitant le rayonnement solaire. Les données de DFT fournissent donc une compréhension détaillée des mécanismes de substitution d'halogènes dans les perovskites et guident le choix des matériaux en fonction de leurs applications.

Enfin, l'investigation de $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ comme matériau de couche absorbante a révélé une efficacité notable en termes de conversion énergétique, atteignant un rendement de 22.31 % avec une bande interdite directe de 1.023 eV. En plus d'une absorption élevée dans le visible (coefficient d'absorption de 10^5cm^{-1}) et d'une faible énergie de liaison des excitons (19.7 meV), ce matériau démontre une grande capacité de photo-excitation, essentielle pour des dispositifs de cellules solaires à couche mince. L'optimisation de paramètres, tels que l'épaisseur de la couche active à 0.8 μm et l'utilisation du molybdène (Mo) en électrode de contact, confère au $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ un fort potentiel comme alternative aux matériaux photovoltaïques traditionnels, en particulier aux pérovskites à base de plomb. Ce composant pourrait donc répondre aux besoins de l'industrie en offrant une option stable, non toxique et hautement performante, tout en répondant aux impératifs de durabilité.

En somme, cette recherche fournit une base théorique solide pour la conception de nouveaux matériaux de perovskite et d'oxydes dopés, ouvrant ainsi des voies prometteuses pour les technologies d'énergie propre. Elle démontre que l'ingénierie des matériaux à l'échelle atomique, guidée par des méthodes de simulation avancées, permet de rationaliser la conception de matériaux multifonctionnels, adaptés aux exigences spécifiques des applications photovoltaïques et photocatalytiques. En promouvant des solutions énergétiques à la fois innovantes et écologiques, ces travaux contribuent significativement à l'avancement des technologies solaires, tout en répondant aux enjeux critiques de la transition énergétique mondiale vers des ressources renouvelables et durables.

Bibliographie

- [1] A. Srivastava, S. K. Tripathy, T. R. Lenka, V. Goyal, Numerical simulations of novel quaternary chalcogenide Ag₂MgSn (S/Se) 4 based thin film solar cells using SCAPS 1-D, *Solar Energy* 239 (2022) 337-349.
- [2] T. Chargui, F. Lami, A. H. Mohamed, O. Bajjou, K. Rahmani, Experimental and numerical study of the CIGS/CdS heterojunction solar cell, *Optical Materials* 140 (2023) 113849.
- [3] J. El Hamdaoui, M. El-Yadri, K. Lakaal, M. Kria, M. Courel, M. Ojeda, E. Feddi, Ab initio study on electronic and optical properties of Cu₂NiGeS₄ for photovoltaic applications, *Solar Energy* 237 (2022) 333-339.
- [4] T. Thomas, D. Johny, B. Sudakshina, Simulation analysis on the effect of graphene oxide as hole transporting layer in Cs₂AuBiCl₆ based double perovskite solar cell-SCAPS 1D approach, *Materials Today: Proceedings* 92 (2023) 1256-1262.
- [5] L. Zheng, D. Zhang, Y. Ma, Z. Lu, Z. Chen, S. Wang, Q. Gong, Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells, *Dalton transactions* 44 (2015) 10582-10593.
- [6] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. I. Seok, Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 356 (2017) 1376-1379.
- [7] E. C. C. D. Souza, R. Muccillo, Properties and applications of perovskite proton conductors, *Materials Research* 13 (2010) 385-394.

- [8] D. B. Mitzi, Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1 (2001) 1-12.
- [9] M. H. Mohammed, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes (Doctoral dissertation, Master's Thesis, Université de Mascara, Mascara) (2020).
- [10] M. A. Hentati, Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x % PT (Doctoral dissertation, Ecole Centrale Paris ; Université de Sfax. Faculté des sciences) (2013).
- [11] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad, Oslo, I. Mat. Nat. KI* 8 (1926) 5.
- [12] L. M. Daniels, Structures and properties of perovskites and pyrochlores from hydrothermal synthesis (Doctoral dissertation, University of Warwick) (2015).
- [13] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Foundations of Crystallography* 32 (1976) 751-767.
- [14] J. B. Goodenough, W. Gräper, F. Holtzberg, D. L. Huber, R. A. Lefever, J. M. Longo, S. Methfessel, *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*. Springer (1970).
- [15] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX_3 (x= f, cl, br, i) halide perovskites, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 64 (2008) 702-707.
- [16] L. Pauling, *The nature of the electrostatic bond*, ed: Cornell University Press: Ithaca, NY (1967).
- [17] J. Longo, R. Ward, Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure, *Journal of the American Chemical Society* 83 (1961) 2816-2818.
- [18] S. C. Miller, W. F. Love, *Tables of irreducible representations of space groups and co-representations of magnetic space groups*. (No Title) (1967).
- [19] M. D. Welch, *RH Mitchell Perovskites Modern and Ancient*. Thunder Bay, Ontario (Almaz Press, www.almaz-press.com) 2002. 316 pp. Price US 70.00 (+ shipping and handling). ISBN 0 9689411 0 9, *Mineralogical Magazine* 67 (2003) 419-420.
- [20] T. Negas, R. S. Roth, Phase equilibria and structural relations in the system $BaMnO_3 - X$, *Journal of Solid State Chemistry* 3 (1971) 323-339.

- [21] B. L. Chamberland, A. W. Sleight, J. F. Weiher, Preparation and characterization of $BaMnO_3$ and $SrMnO_3$ polytypes, *Journal of Solid State Chemistry* 1 (1970) 506-511.
- [22] A. E. Becquerel, *Comptes Rendus Des Séances de l'académie Des Sciences, Académie des Sciences* 145 (1839).
- [23] W. G. Adams, The Action of Light on Selenium, *Proceedings of the Royal Society of London* 23 (1874) 535-539.
- [24] A. Einstein, Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light, *American Journal of Physics* 33 (1965) 367.
- [25] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of applied physics* 25 (1954) 676.
- [26] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger, Photovoltaic effect in cadmium sulfide, *Physical Review* 96 (1954) 533.
- [27] V. M. Andreev, M. B. Kagan, I. I. Z. Protasov Alferov, V. G. Trofim, Solar Energy Converters Based on p-n Al_xGa_{1-x}As-GaAs Heterojunctions, *Sov. Phys. Semocond* 4 (1971).
- [28] J. M. Woodall, H. J. Hovel, High-efficiency Ga_{1-x}Al_xAs-GaAs Solar Cells, *Applied. Physics Letters* 21 (1972) 379-381.
- [29] D. E. Carlson, C. R. Wronski, Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters* 28 (1976) 671-673.
- [30] W. Shockley, H. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. In *Renewable energy*, Routledge 54 (2018).
- [31] A. Wang, J. Zhao, M. A. Green, 24 % efficient silicon solar cells, *Applied physics letters* 57 (1990) 602-604.
- [32] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied physics letters* 48 (1986) 183-185.
- [33] B. O'regan, M. Grätzel, (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *nature* 353 (1991) 737-740.
- [34] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the american chemical society* 131 (2009) 6050-6051.

- [35] Y. Cai, First-principles Discovery and Investigation of Novel Materials for Energy Conversion. University of California, Berkeley (2019).
- [36] K. Rajkanan, R. Singh, J. Shewchun, Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations, *Solid-State Electronics* 22 (1979) 793-795.
- [37] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *Journal of materials research* 19 (2004) 1924-1945.
- [38] M. A. Green, Improved Value for the Silicon Free Exciton Binding Energy, *AIP Adv* 3 (2013).
- [39] J. D. Servaites, M. A. Ratner, T. J. Marks, Organic solar cells: A new look at traditional models, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 4410-4422.
- [40] P. Baruch, A. De Vos, P. T. Landsberg, J. E. Parrott, On some thermodynamic aspects of photovoltaic solar energy conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 36 (1995) 201-222.
- [41] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys* 32 (1961) 510-519.
- [42] P. Würfel, A. S. Brown, T. E. Humphrey, M. A. Green, Particle conservation in the hot-carrier solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13 (2005) 277-285.
- [43] A. Augusto, S. Y. Herasimenka, R. R. King, S. G. Bowden, C. Honsberg, Analysis of the recombination mechanisms of a silicon solar cell with low bandgap-voltage offset, *Journal of Applied Physics* 121 (2017).
- [44] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press 24 (1928) 89-110.
- [45] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) 126-148.
- [46] L. H. Thomas, (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press 23 (1927) 542-548.
- [47] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6 (1927) 602-607.

- [48] P. A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press 26 (1930) 376-385.
- [49] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* 136 (1964) B864.
- [50] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* 140(1965) A1133.
- [51] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review* 28 (1926) 1049.
- [52] W. Kohn, Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys* 71 (1999) 1253-1266.
- [53] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) 126-148.
- [54] J. C. Slater, J. C. Phillips,(1974). *Quantum theory of molecules and solids vol. 4: the self-consistent field for molecules and solids*. *Physics Today* 27(1974) 49-50.
- [55] J. C. Slater, Atomic shielding constants, *Physical Review* 36 (1930) 57.
- [56] M. Orio, Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électro-niques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I) (2007).
- [57] A. D. Becke, E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006).
- [58] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi-local Exchange-Correlation Potential, *Physical review letters* 102 (2009) 226401.
- [59] Wien2k, url: susi.theochem.tuwien.ac.at/, retrieved 2021-05-21.
- [60] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Computer physics communications* 59 (1990) 399–415.
- [61] K. Schwarz and P. Blaha, Solid state calculations using wien2k, *Computational Materials Science* 28 (2003) 259–273.
- [62] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films* 361 (2000) 527–532.

- [63] K. Decock, S. Khelifi, and M. Burgelman, Modelling multivalent defects in thin film solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7481–7484.
- [64] M. Burgelman and J. Marlein, Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia* (2008) 2151–2155.
- [65] J. Verschraegen and M. Burgelman, Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6276–6279.
- [66] S. Degrave, M. Burgelman, and P. Nollet, Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in scaps version 2.3, in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 1* (2003) 487–490.
- [67] A. Niemegeers and M. Burgelman, “Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells,” in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1996) 901–904.
- [68] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, and S. Degrave, *SCAPS manual*, February 2016.
- [69] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. I. Seok, Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells, *Science* 356 (2017) 1376–1379.
- [70] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science* 331 (2011) 746–750.
- [71] H. Bentour, M. Boujnah, M. Houmad, M. El Yadari, A. Benyoussef, A. El Kenz, DFT study of Se and Te doped SrTiO₃ for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, *Optical and Quantum Electronics* 53 (2021) 1–13.
- [72] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nat. Photonics* 8 (2014) 506–514.
- [73] L. Duo, Y.M. Yang, J. You, Z. Hong, W.H. Chang, G. Li, Y. Yang, Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity, *Nat. Commun* 5 (2014) 5404–5410.
- [74] S.A. Khan, H.U. Khan, S. Mehmood, Z. Ali, Structural, electronic, optical and thermoelectric properties in the phases of AgTaO₃, *Mater. Sci. Semicond. Process* 122 (2021) 105467.

- [75] Z. Ech-Charqy, M. Ziati, H. Ez-Zahraouy, Stretch effects on structural, electronic, optical, and thermoelectric features of LiGeBr 3: A DFT calculations, *Mod. Phys. Lett. B* 2350187 (2023).
- [76] F. Ruf, A. Magan, M. Schultes, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, Excitonic nature of optical transitions in electroabsorption spectra of perovskite solar cells, *Appl. Phys. Lett* 112 (2018) 83902–83906.
- [77] J.A. Christians, P. Schulz, J.S. Tinkham, T.H. Schlomer, S.P. Harvery, B.J.T. de Villers, A. Sellinger, J.J. Berry, J.M. Luther, Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability, *Nat. Energy* 3 (2018) 68–74.
- [78] A. El Badraoui, S. Dahbi, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Electronic structure, optical, and thermoelectric properties of AgTaO₃-XYX (Y= S, Se, or Te) perovskite for photovoltaic applications: A DFT study, *Micro and Nanostructures* 174 (2023) 207475.
- [79] T.J. Whitcher, J.X. Zhu, X. Chi, H. Hu, D. Zhao, T.C. Asmara, X. Yu, M.B.H. Breese, A.H.C. Neto, Y.M. Lam, A.T.S. Wee, E.E.M. Chia, A. Rusydi, Importance of electronic correlations and unusual excitonic effects in formamidinium lead halide perovskites, *Phys. Rev. X* 8 (2018) 21034–21044.
- [80] Y. Charif Alaoui, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Magnetic properties and large magnetocaloric effect in the perovskite Mn₃GeC compound: Ab initio and Monte Carlo calculation, *Phase, Transition* 95 (2022) 10–18.
- [81] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, C.Z. Li, Recent advances in perovskite solar cells: Efficiency, stability and lead-free perovskite, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11462–11482.
- [82] P. Umari, E. Mosconi, F.D. Angelis, Relativistic GW calculations on CH₃NH₃SnI₃ perovskites for solar cell applications, *Sci. Rep* 4 (2014) 4467–4474.
- [83] N. Tahiri, S. Dahbi, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Magnetic, magnetocaloric and thermoelectric investigations of perovskite LaFeO₃ compound: first principles and Monte Carlo calculations, *Comput. Theor. Chem* 1204 (2021) 113421.
- [84] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, Perovskite oxides: preparation, characterizations, and application in heterogeneous catalysis, *ACS Catal* 4 (2014) 2917–2940.

- [85] Q. Mahmood, M. Yaseen, M. Hassan, M.S. Rashid, I. Tlili, A. Laref, The first-principle study of mechanical, optoelectronic and thermoelectric properties of CsGeBr₃ and CsSnBr₃ perovskites, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 045901.
- [86] Z. Song, J. Zhao, Q. Liu, Luminescent perovskites: recent advances in theory and experiments, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 2969–3011.
- [87] I.L.V. Rosa, et al., A theoretical investigation of the structural and electronic properties of orthorhombic CaZrO₃, *Ceram. Int.* 41 (2014) 3069–3074.
- [88] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science* 264 (1994) 413.
- [89] B.M. Abraham, N. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran, Structural, electronic and lattice dynamical properties of perovskite CaZrO₃ under high pressure, In *AIP Conference Proceedings* 1832 (2017) 090042.
- [90] A. El Badraoui, S. Dahbi, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, A DFT study of the electronic structure, optical and thermoelectric properties of perovskite CsSnBr₃ compound under strains effect: Photovoltaic applications, *Mod. Phys. Lett. B* 2350237 (2023).
- [91] Z. Guo, B. Pathalk, J. El Zhou, R. Ahuja, Z. Sun, Band gap engineering in huge-gap semiconductor SrZrO₃ for visible-light photocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 2042–2048.
- [92] H.J. Snaith, Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells, *J. Phys. Chem* 4 (2013) 3623–3630.
- [93] W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang, Y. Yang, S.H. Wei, Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 8926–8942.
- [94] J.W. Bennett, I. Grinberg, A.M. Rappe, Effect of symmetry lowering on the dielectric response of BaZrO₃, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 180102.
- [95] D.W. Murphy, S. Sunshine, R.B.V. Dover, R.J. Cava, B. Batlogg, S.M. Zahurak, L. F. Schneemeyer, New superconducting cuprate perovskites, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1888.
- [96] S. Muhammad Alay-e-Abbas, S. Nazir, A. Shaukat, Formation energies and electronic structure of intrinsic vacancy defects and oxygen vacancy clustering in BaZrO₃, *PCCP* 18 (2016) 23737–23745.

- [97] T. Maekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Thermal and mechanical properties of perovskite-type barium hafnate, *J. Alloy. Compd* 407 (2006) 44–48.
- [98] G. Lupina, G. Kozlowski, J. Dabrowski, C. Wenger, P. Dudek, P. Zaumseil, H. J. Mussig, Thin BaHfO₃ high-k dielectric layers on TiN for memory capacitor applications, *Appl. Phys. Lett* 92 (2008) 062906.
- [99] Y.M. Kim, C. Park, T. Ha, U. Kim, N. Kim, J. Shin, K. Char, High-k perovskite gate oxide BaHfO₃, *APL Mater* 5 (2017) 016104.
- [100] G. Lupina, G. Kozlowski, P. Dudek, J. Dabrowski, Ch; Wenger, G. Lippert, H. J. Mussig, Dielectric characteristics of amorphous and crystalline BaHfO₃ high-k layers on TiN for memory capacitor applications, In 2008 9th International Conference on Ultimate Integration of Silicon (2008) 159-162.
- [101] A.L. Garcia, P. De la Presa, A.M. Rodriguez, Temperature dependence of the hyperfine interaction in the cubic phase of BaHfO₃, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 9708.
- [102] B.Z. Zhou, G.H. Zhou, L.Q. An, G.J. Zhang, S.W. Wang, Preparation of barium hafnate fine powders by oxalate method, *Ceram. Int* 35 (2009) 2521–2524.
- [103] X. Yu, X.G. Luo, G.F. Chen, J. Shen, Y.X. Li, First principle calculation of structural, elastic and electronic properties of XHfO₃ (X=Ba, Sr), *Acta Phys. Sin* 56 (2007) 5366.
- [104] H.S. Zhao, A.M. Chang, Y.L. Wang, Structural, elastic, and electronic properties of cubic perovskite BaHfO₃ obtained from first principles, *Phys. B Condens. Matter* 404 (2009) 2192–2196.
- [105] A. Bouhemadou, F. Djabi, R. Khenata, First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite BaHfO₃, *Phys. Lett. A* 372 (2008) 4527–4531.
- [106] R. Vali, Lattice dynamics and electronic properties of the scintillator host material: Barium hafnate, *Solid State Commun* 137 (2008) 1–3.
- [107] Q.J. Liu, Z.T. Liu, L.P. Feng, H. Tian, Mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of cubic BaHfO₃: first-principles calculations, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 4032–4039.
- [108] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressure, *Proc. Natl. Acad. Sci* 30 (1994) 244–247.

- [109] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, M. Scheffler, Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of corevalence exchange-correlation, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2134.
- [110] L. Li, B.J. Kennedy, Y. Kubota, K. Kato, R.F. Garrett, Structures and phase transitions in Sr_{1-x}BaxHfO₃ perovskites, *J. Mater. Chem* 14 (2004) 263–273.
- [111] S. Akhtar, S.M. Alay-e-Abbas, S.M.G. Abbas, M.I. Arshad, J. Batool, N. Amin, First-principles evaluation of electronic and optical properties of (Mo, C) codoped BaHfO₃ for applications in photocatalysis, *J. Appl. Phys* 123 (2018) 161569.
- [112] S. Ahmed, W. Zulfiqar, F. Javed, H. Arshad, G. Abbas, A. Laref, S.M. Alay-e-Abbas, Accurate first-principles evaluation of structural, electronic, optical and photocatalytic properties of BaHfO₃ and SrHfO₃ perovskites, *Journal of Alloys and Compound* 892 (2022) 162071.
- [113] S. Stolen, T. Grand, *Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspect*, John Wiley and Sons 2004.
- [114] A. El Badraoui, S. Dahbi, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, A DFT study of electronic structure and optical properties of the pure, doped and co-doped CaZrO₃ perovskite for photovoltaic applications, *J. Korean Ceram. Soc* (2023) 1–7.
- [115] M. Ziati, N. Bekkioui, H. Ez-Zahraouy, Ruddlesden-Popper compound Sr₂TiO₄ doped with chalcogens for optoelectronic applications: Insights from first-principle calculations, *Chem. Phys* 584 (2021) 111221.
- [116] S.S. Shastri, S.K. Pandey, A comparative study of different exchange-correlation functionals in understanding structural, electronic and thermoelectric properties of Fe₂Val and Fe₂TiSn compounds, *Comput. Mater. Sci* 143 (2018) 316–324.
- [117] P. Dudek, G. Lupina, G. Kozlowski, P. Zaumseil, J. Bauer, O. Fursenko, J. Dabrowski, R. Schmidt, G. Lippert, H.J. Mussig, T. Schroder, D. Schmeisser, E. Zschech, Atomic-scale engineering of future high-k dynamic random access memory dielectrics: The example of partial Hf substitution by Ti in BaHfO₃, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29 (2011) 01AC03.
- [118] M.N. Islam, J. Podder, T. Saha, P. Rani, Semiconductor to metallic transition under induced pressure in Cs₂AgBiBr₆ double halide perovskite: a theoretical DFT study for photovoltaic and optoelectronic applications, *RSC Adv* 11 (2021) 24001–24012.

- [119] Q. Mahmood, M. Younas, M.G.B. Ashiq, S.M. Ramay, A. Mahmood, H.M. Ghaitan, First principle study of lead-free double perovskites halides $\text{Rb}_2\text{Pd}(\text{Cl}/\text{Br})_6$ for solar cells and renewable energy devices: a quantum DFT, *Int. J. Energy Res* 45 (2021) 14995–15004.
- [120] X. Ye, A. Liu, L. Gao, C. Zhang, L. Yan, S. Wen, T. Ma, Computational screening of Cs based vacancy-ordered double perovskites for solar cell and photocatalysis applications, *EcoMat* 5 (2023) 12295.
- [121] C. Delerue, G. Allan, Y.M. Niquet, Collective excitations in charged nanocrystals and in close-packed arrays of charged nanocrystals, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 195316.
- [122] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed, John Wiley and Sons, New York 2005.
- [123] I. Hamideddine, H. Jebari, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, The investigation of the electronic, optical, and thermoelectric properties of the Gebased halide perovskite AGeI_2Br (A= K, Rb, Cs) compound for a photovoltaic application: First-principles calculations, *Int. J. Energy Res* 46 (2022) 20755–20765.
- [124] J. Xing, W.Q. Fang, H.J. Zhao, H.G. Yang, Focus reviews, *Chem Asian J* 7 (2012) 642–657.
- [125] H. Bentour, M. El Yadari, A. El Kenz, A. Benyoussef, DFT study of electronic and optical properties of (S-Mn) co-doped SrTiO_3 for enhanced photocatalytic hydrogen production, *Solid State Commun* 312 (2020) 113893.
- [126] A. Ouasri, I. Hamideddine, H. Jebari, A. Rhandour, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Structural, Infrared and Raman Spectroscopy Reinvestigation, and Theoretical Optoelectronic Properties of Hydrazinium (1+) Hexafluorosilicate $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_6$, *Biointerface Research in Applied Chemistry* 13 (2023) 498.
- [127] W.-J. Yin, S.-H. Wei, M.M. Al-Jassim, Y. Yan, Double-hole-mediated coupling of dopants and its impact on band gap engineering in TiO_2 , *Phys. Rev. Lett* 106 (2011) 66801.
- [128] L.J. Bartolotti, Absolute electronegativities as determined from Kohn-Sham theory In *Electronegativity*, Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin Heidelberg 66 (2005) 27–40.
- [129] A. A. M. Farag, A. M. Mansour, A. H. Ammar, M. A. Rafea, Characterization of electrical and optical absorption of organic based methyl orange for photovoltaic application, *Synthetic Metals* 161 (2011) 2135-2143,

- [130] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, H. J. Snaith, A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells, *Science* 351 (2016) 151-155.
- [131] S. H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, M. Saliba, Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture, *Science* 362 (2018) 449-453.
- [132] I. M. Radaf, A. M. Mansour, G. B. Sakr, Fabrication, electrical and photovoltaic characteristics of CuInGeSe/n-Si diode, *Journal of Semiconductors* 39 (2018) 124010.
- [133] K. Lin, J. Xing, L. N. Quan, F. P. G. de Arquer, X. Gong, J. Lu, Z. Wei, Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent, *Nature* 562 (2018) 245-248.
- [134] B. Tang, H. Dong, L. Sun, W. Zheng, Q. Wang, F. Sun, L. Zhang, Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres, *ACS nano* 11 (2017) 10681-10688.
- [135] I. M. El Radaf, M. Nasr, A. M. Mansour, Structural, electrical and photovoltaic properties of CoS/Si heterojunction prepared by spary pyrolysis, *Materials Research Express* 5 (2018) 015904.
- [136] P. Da, M. Cha, L. Sun, Y. Wu, Z. S. Wang, G. Zheng, High-performance perovskite photoanode enabled by Ni passivation and catalysis, *Nano letters* 15 (2015) 3452-3457,
- [137] X. Chen, C. Sun, Y. Liu, L. Yu, K. Zhang, A. M. Asiri, S. Wang, All-inorganic perovskite quantum dots CsPbX₃ (Br/I) for highly sensitive and selective detection of explosive picric acid, *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122360.
- [138] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* 499 (2013) 316-319.
- [139] A. M. Mansour, F. M. A. El-Taweel, R. A. N. Abu El-Enein, E. M. El-Menyawy, Structural, Optical, Electrical and Photoelectrical Properties of 2-Amino-4-(5-bromothiophen-2-yl)-5, 6-dihydro-6-methyl-5-oxo-4 H-pyrano [3, 2-c] quinoline-3-carbonitrile Films, *Journal of Electronic Materials* 46 (2017) 6957-6964.
- [140] Y. Chen, Y. Lei, Y. Li, Y. Yu, J. Cai, M. H. Chiu, S. Xu, Strain engineering and epitaxial stabilization of halide perovskites, *Nature* 577 (2020) 209-215.
- [141] I. Hamideddine, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, First-principles calculations of electronic, optical and transport properties of the inorganic metal halide

- perovskite CsBI₂Br (B= Sn, Ge, Pb) compounds, *Materials Science in Semiconductor Processing* 126 (2021) 105657.
- [142] Y. Zhang, J. Wen, Z. Xu, D. Liu, T. Yang, T. Niu, S. Liu, Effective phase-alignment for 2D halide perovskites incorporating symmetric diammonium ion for photovoltaic, *Advanced Science* 8 (2021) 2001433.
- [143] M. He, X. Pang, X. Liu, B. Jiang, Y. He, H. Snaith, Z. Lin, Monodisperse dual-functional upconversion nanoparticles enabled near-infrared organolead halide perovskite solar cells, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 4280-4284.
- [144] A. M. Mansour, Fabrication and characterization of a photodiode based on 5', 5"-dibromo-o-cresolsulfophthalein (BCP), *Silicon* 11 (2019) 1989-1996.
- [145] K. Wojciechowski, D. Forgacs, Commercial Applications of Indoor Photovoltaics Based on Flexible Perovskite Solar Cells (2022) 3729-3733,
- [146] P. Chen, W. J. Ong, Z. Shi, X. Zhao, N. Li, Pb-based halide perovskites: recent advances in photo (electron) catalytic applications and looking beyond, *Advanced Functional Materials* 30 (2020) 1909667.
- [147] K. Ogawa, H. Suzuki, C. Zhong, R. Sakamoto, O. Tomita, A. Saeki, R. Abe, Layered perovskite oxyiodide with narrow band gap and long lifetime carriers for water splitting photocatalysis, *Journal of the American Chemical Society* 143 (2021) 8446-8453.
- [148] M. Shi, R. Li, C. Li, Halide perovskites for light emission and artificial photosynthesis: Opportunities, challenges, and perovskites, *EcoMat* 3 (2021) e12074.
- [149] Q. Fan, G. V. Biesold-McGee, J. Ma, Q. Xu, S. Pan, J. Peng, Z. Lin, Lead-free halide perovskite nanocrystals: crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties, *Angewandte Chemie International Edition* 59 (2020) 1030-1046.
- [150] S. Yang, L. Wang, S. Zhao, A. Liu, Y. Zhou, Q. Han, T. Ma, Novel lead-free material Cs₂PtI₆ with narrow bandgap and ultra-stability for its photovoltaic application, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 44700-44709.
- [151] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. Chang, M. G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells, *Nature photonic* 8 (2014) 489-494.
- [152] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfenning, S. Guarnera, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 3061-3068.

- [153] G. Volonakis, A. A. Haghghirad, R. L. Milot, W. H. Sio, M. R. Filip, B. Wenger, F. Giustino, Cs₂InAgCl₆: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap, *The journal of physical chemistry letters* 8 (2017) 772-778.
- [154] A. E. Maughan, A. M. Ganose, M. M. Bordelon, E. M. Miller, D. O. Scanlon, J. R. Neilson, Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆, *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016) 8453-8464.
- [155] T. Chang, Q. Wei, R. Zeng, S. Cao, J. Zhao, B. Zou, Efficient energy transfer in Te⁴⁺-doped Cs₂ZrCl₆ vacancy-ordered perovskites and ultrahigh moisture stability via A-site Rb-alloying strategy, *J Phys Chem Lett* 12 (2021) 1829-1837.
- [156] A. Kumar, S. K. Swami, S. S. Rawat, V. N. Singh, O. P. Sinha, R. Srivastava, Mixed bismuth-antimony-based double perovskite nanocrystals for solar cell application, *International Journal of Energy Research* 45 (2021) 16769-16780.
- [157] S. Liu Y. Guan, Y. Sheng, Y. Hu, Y. Rong, A. Mei, H. Han, A review on additives for halide perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials* 10 (2020) 1902492.
- [158] G. Tong, L. K. Ono, Y. Qi, Recent progress of all-bromide inorganic perovskite solar cells, *Energy Technology* 8 (2020) 1900961.
- [159] C. Liang, Y. Wang, Z. Wang, Z. Xu, Y. Lu, J. Ma, J. Liu, All-inorganic perovskite solar cells, *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016) 15829-15832.
- [160] M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproductibility and high efficiency, *Energy & environmental science* 9 (2016) 1989-1997.
- [161] A. Abfalterer, J. Shamsi, D. J. Kubicki, C. N. Savory, J. Xiao, G. Divitin, S. D. Stranks, Colloidal synthesis and optical properties of perovskite-inspired cesium zirconium halide nanocrystals, *ACS materials letters* 2 (2020) 1644-1652.
- [162] X. Qiu, B. Cao, S. Yuan, X. Chen, Z. Qiu, Y. Jiang, M. G. Kanatzidis, From unstable CsSnI₃ to air-stable Cs₂SnI₆: A lead-free perovskite solar cell light absorber with band-gap of 1.48 eV and high absorption coefficient, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 159 (2017) 227-234.
- [163] J. Euvrad, X. Wang, T. Li, Y. Yan, D. B. Mitiz, Is Cs₂TiBr₆ a promising Pb-free perovskite for solar energy applications, *Journal of Materials Chemistry A* 8 (2020) 4049-4054.

- [164] M. G. Brik, I. V. Kityk, Modeling of lattice constant and their relations with ionic radii and electronegativity of constituting ions of A_2XY_6 cubic crystals ($A=K, Cs, Rb, Ti$; $X=$ tetravalent cation, $Y=F, Cl, Br, I$), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 1256-1260.
- [165] A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, A. G. Kontos, C. C. Stoumpos, D. Perganti, E. Siranidi, P. Falaras, Optical-vibrational properties of the Cs_2SnX_6 ($X=Cl, Br, I$) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 11777-11785.
- [166] K. Chakraborty, M. G. Choudhury, S. Paul, Study of physical, optical, and electrical properties of cesium titanium (IV)-based single halide perovskite solar cell, *IEEE Journal of Photovoltaics* 11 (2021) 386-390.
- [167] M. M. Karim, A. M. Ganose, L. Pieters, W. W. Winnie Leung, J. Wade, L. Zhang, R. G. Palgrave, Anion distribution, structural distortion, and symmetry-driven optical band gap bowing in mixed halide CS_2SnX_6 vacancy ordered double perovskites, *Chemistry of materials* 31 (2019) 9430-9444.
- [168] A. E. Maughan, A. M. Ganose, A. M. Candia, J. T. Granger, D. O. Scanlon, J. R. Neilson, Anharmonicity and octahedral tilting in hybrid vacancy-ordered double perovskites, *Chemistry of Materials* 30 (2018) 472-483.
- [169] A. E. Fedorovskiy, A. N. Drigo, M. K. Nazeeruddin, The role of goldschmidt's tolerance factor in the formation of A_2BX_6 double halide perovskites and its optimal range, *Small Methods* 4 (2020) 1900426.
- [170] K. V. Krishna, S. Sritanvi, N. Reddy, S. Reddy, Jr. D. Nandyala, A. Pandarinath, V. Kandrapu, Electronic and optical properties of double perovskites A_2BX_6 ($A= Cs$; $B= Sn$, and $X= Cl, Br, I$) using modified Becke Johnson potential study, In *Organic and Hybrid Light Emitting Materials and Devices XXVI* 12208 (2022) 48-58.
- [171] F. D. Murnaghan, the compressibility of media under extreme pressure, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 30 (1994) 244-247.
- [172] D. I. Torres, J. D. Freire, R. S. Katiyar, Lattice dynamics of crystals having R_2MX_6 structure, *Physical Review B* 56 (1997) 7763.
- [173] J. A. A. Ketelaar, A. A. Rietdijk, C. H. Van Staveren, Die Kristallstruktur von Ammonium-, Rubidium-und Cesiumstannibromid, *Recueil des travaux Chimiques des Pays-Bas* 56 (1937) 907-908.

- [174] H. M. Huang, Z. Y. Jiang, S. J. Luo, First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites CS_2SNX_6 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I), *Chinese Physics B* 26 (2017) 096301.
- [175] T. I. Muhimeed, A. Shafique, A. A. AlObaid, M. Morsi, G. Nazir, M. M. AL-Anazy, Q. Mahmood, New lead-free double perovskites X_2GeI_6 ($\text{X}=\text{K}$, Rb , Cs) for solar cells, and renewable energy as an alternate of hybrid perovskites, *International Journal of Energy Research* 45 (2021) 19645-19652.
- [176] I. Hamideddine, H. Zitouni, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, A DFT study of the electronic structure, optical, and thermoelectric properties of halide perovskite $\text{KGeI}_3\text{-XBrX}$ materials: photovoltaic applications, *Applied Physics A* 127 (2021) 1-7.
- [177] M. Roknuzzaman, J. A. Alarco, H. Wang, A. Du, T. Tesfamichael, K. Ostrikov, Ab initio atomistic insights into lead-free formamidinium based hybrid perovskites for photovoltaics and optoelectronic, *Computational Materials Science* 169 (2019) 109118.
- [178] S. Dahbi, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Importance of spin-orbital coupling on photovoltaic properties of Pb-free vacancy ordered double perovskites halides X_2TeY_6 ($\text{X}=\text{Cs}$, Rb , and $\text{Y}=\text{I}$, Br , Cl): first-principles calculations, *International Journal of Energy Research* 46 (2022) 8433-8442.
- [179] B. Kshirsagar, N. Jaykhedkar, K. Jain, S. Kishor, V. Shah, L. M. Ramaniah, S. Tiwari, Green CsSnX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I)-derived quantum dots for photovoltaic applications: first-principles investigations, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 2592-2606.
- [180] B. Cucco, C. Katan, J. Even, M. Kepenekian, G. Volonakis, Fine Structure of Excitons in Vacancy-Ordered Halide Double Perovskites, *ACS Materials Letters* 5 (2022) 52-59.
- [181] I. Zeba, M. Ramzan, R. Ahmad, M. Shakil, M. Rizwan, M. Rafique, S. S. A. Gillani, First-principles computation of magnesium doped CaZrO_3 perovskite: A study of phase transformation, bandgap engineering and optical response for optoelectronic applications, *Solid State Communications* 313 (2020) 113907.
- [182] Y. Cai, First-principles Discovery and Investigation of Novel Materials for Energy Conversion, University of California, Berkeley (2019).
- [183] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic chemistry* 27 (1998) 734-740.
- [184] J. Qian, B. Xu, W. Tian, A comprehensive theoretical study of halide perovskites ABX_3 , *Organic Electronics* 37 (2016) 61-73.

- [185] W. J. Yin, J. H. Yang, J. Kang, Y. Yan, S. H. Wei, Halide perovskite materials for solar cells : A theoretical review, *Journal of Materials Chemistry* 3 (2015) 8926-8942.
- [186] L. A. Frolova, D. V. Anokhin, K. L. Gerasimov, N. N. Dremova, P. A. Troshin, Exploring the effects of the Pb²⁺ substitution in MAPbI₃ on the photovoltaic performance of the hybrid perovskite solar cells, *The journal of physical chemistry letters* 7 (2016) 4353-4357.
- [187] A. Kumar, K. R. Balasubramaniam, J. Kangsabanik, A. Alam, Crystal structure, stability, and optoelectronic properties of the organic-inorganic wide-band-gap perovskite CH₃NH₃BaI₃: Candidate for transparent conductor applications, *Physical Review B* 94 (2016) 180105.
- [188] T. Yokoyama, D. H. Cao, C. C. Stoumpos, T. B. Song, Y. Sato, S. Aramaki, M. G. Kanatzidis, Overcoming shortcircuit in lead-free CH₃NH₃SnI₃ perovskite solar cells via kinetically controlled gas-solid reaction film fabrication process, *The journal of physical chemistry letters* 7 (2016) 776-782.
- [189] G. Volonakis, M. R. Filip, A. A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H. J. Snaith, F. Giustino, Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metal, *The journal of physical Chemistry letters* 7 (2016) 1254-1259.
- [190] S. Chakraborty, W. Xie, N. Mathews, M. Sherburne, R. Ahuja, M. Asta, G. Mhaisalkar, Rational design : A high-throughput computational screening and experimental validation methodology for lead-free and emergent hybrid perovskites, *ACS Energy letters* 2 (2017) 837-845.
- [191] W. Meng, X. Wang, Z. Xiao, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan, Parity-forbidden transitions and their impacts on the optical absorption properties of lead-free metal halide perovskites and double perovskites, *The journal of physical Chemistry letters* 8 (2017) 2999-3007.
- [192] Z. Xiao, K. Z. Du, W. Meng, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan, Intrinsic instability of Cs₂In(I)M(III)X₆ (M= Bi, Sb; X= Halogen) double perovskites : A combined density functional theory and experimental study, *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017) 6054-6057.
- [193] A. H. Slavney, L. Leppert, D. Bartesaghi, A. Gold-Parker, M. F. Toney, T. J. Savenije, B. Neaton, H. I. Karunadasa, Defect-induced band-edge reconstruction of a bismuth-

- halide double perovskite for visible-light absorption, *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017) 5015-5018.
- [194] T. T. Tran, J. R. Panella, J. R. Chamorro, J. R. Morey, T. M. McQueen, Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites, *Materials Horizons* 4 (2017) 688-693.
- [195] J. Kangsabanik, V. Sugathan, A. Yadav, A. Yella, A. Alam, Double perovskites overtaking the single perovskites : A set of new solar harvesting materials with much higher stability and efficiency, *Physical Review Materials* 2 (2018) 055401.
- [196] X. Liu, K. Matsuda, Y. Moritomo, A. Nakamura, N. Kojima, Electronic structure of the gold complexes $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{and Cl}$), *Physical Review B* 59 (1999) 7925.
- [197] L. Debbichi, S. Lee, H. Cho, A. M. Rappe, K. H. Hong, S. Jang, H. Kim, Mixed valence perovskite $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$: A potential material for thin-film Pb-free photovoltaic cells with ultrahigh efficiency, *Advanced Materials* 30 (2018) 1707001.
- [198] G. Giorgi, K. Yamashita, M. Palummo, Twodimensional optical excitations in the mixed-valence $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ fully inorganic double perovskite, *Journal of Materials Chemistry C* 6 (2018) 10197-10201.
- [199] J. Kangsabanik, S. Ghorui, M. Aslam, A. Alam, Optoelectronic Properties and Defect Physics of Lead-Free Photovoltaic absorbers $\text{Cs}_2\text{AuIAuIIIX}_6$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), *Physical Review Applied* 13 (2020) 014005.
- [200] T. Ghrib, A. Rached, E. Algrafy, I. A. Al-nauim, H. Albalawi, M. G. B. Ashig, Q. J. M. C. Mahmood, A new lead free double perovskites $\text{K}_2\text{Ti}(\text{Cl}/\text{Br})_6$; a promising materials for optoelectronic and transport properties; probed by DFT, *Materials Chemistry and Physics* 264 (2021) 124435.
- [201] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, Error estimates for solid-state density-functional theory predictions : an overview by means of the ground-state elemental crystal, *Critical reviews in solid state and materials sciences* 39 (2014) 1-24.
- [202] R. Ullah, M. A. Ali, G. Murtaza, A. Khan, A. Mahmood, Ab initio study for the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of $\text{K}_2\text{O}_s\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) compounds, *International Journal of Energy Research* 44 (2020) 9035-9049.

- [203] N. Matsushita, F. Fukuhara, N. Kojima, A three-dimensional bromo-bridged mixed-valence gold (I, III) compound, $\text{Cs}_2\text{AuIAuIIIBr}_6$, *Acta Crystallographica Section E : Structure Reports Online* 61 (2005) i123-i125.
- [204] X. Du, D. He, H. Mei, Y. Zhong, N. Cheng, Insights on electronic structures, elastic features and optical properties of mixed-valence double perovskites $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ (X= F, Cl, Br, I), *Physics Letters A* 384 (2020) 126169.
- [205] M. G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, H. F. Garces, J. Dai, L. Ma, X. C. Zeng, Earth-abundant nontoxic titanium (IV)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgap for photovoltaic applications, *ACS Energy Letters* 3 (2018) 297-304.
- [206] J. J. Loferski, Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion, *Journal of Applied Physics* 27 (1956) 777-789.
- [207] M. Aslam, Facile strategy to synthesize cesium gold-based bromide perovskite : an integrated experimental and theoretical approach to study temperature-dependent structural and optical properties1.
- [208] S. H. Wemple, Jr. M. Di Domenico, Behaviour of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials, *Physical Review B* 3 (1971) 1338.
- [209] U. G. Jong, C. J. Yu, Y. S. Kim, Y. H. Kye, C. H. Kim, First-principles study on the material properties of the inorganic perovskite $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ for solar cell applications, *Physical Review B* 98 (2018) 32-39.
- [210] T. Atsue, O. E. Oyewande, Investigating the CsAuX_3 [X= Cl, Br, I] perovskite materials properties responsible for photovoltaic applications : A first-principles study, *Computational Materials Science* 236 (2024) 112881.
- [211] C. S. Ponseca, Charge Carrier Dynamics in Organometal Halide Perovskite Probed by Time-Resolved Electrical Measurements, In *Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, IntechOpen (2016).
- [212] S. H. Chang, H. M. Cheng, S. H. Chen, K. F. Lin, Optical, excitonic, and electronic properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films and their application in photovoltaics, *Perovskite materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and applications* (2016) 423-443.

- [213] S. Karthick, S. Velumani, J. Bouclé, Experimental and Scaps simulated formamidinium perovskite solar cells : A comparison of device performance, *Solar Energy* 205 (2020) 349-357.
- [214] M. Abdullah, M. Selvamani, A. V. Kesavan, HTL interface engineering in CsPbI₃ perovskite photovoltaics, *Surfaces and Interfaces* 41 (2023) 103192.
- [215] B. K. Ravidas, M. K. Roy, D. P. Samajdar, Investigation of photovoltaic performance of lead-free CsSnI₃-based perovskite solar cell with different hole transport layers : First Principle Calculations and SCAPS-1D Analysis, *Solar energy* 249 (2023) 163-173.
- [216] A. Haddout, A. Raidou, M. Fahoume, A review on the numerical modeling of CdS/CZTS-based solar cells, *Applied physics A* 125 (2019) 1-16.
- [217] A. Bag, R. Radhakrishnan, R. Nekovei, R. Jeyakumar, Effect of absorber layer, hole transport layer thicknesses, and its doping density on the performance of perovskite solar cells by device simulation, *Solar Energy* 196 (2020) 177-182.

Résumé

Ce travail de recherche explore l'optimisation des matériaux pour des applications en énergie photovoltaïque et photocatalytique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le programme de simulation numérique unidimensionnel SCAPS-1D. Dans une première étude, l'incorporation de dopants au vanadium et au phosphore dans le réseau de $BaHfO_3$ a permis de réduire la bande interdite électronique, transformant cet isolant en semi-conducteur direct avec une absorption accrue dans le spectre visible, idéal pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques. Par ailleurs, l'analyse des pérovskites halogénées Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) a démontré une stabilité thermodynamique et des propriétés de bande interdite variables selon les halogènes, avec un potentiel particulièrement intéressant pour le Cs_2SnI_6 en raison de sa forte absorption et de ses caractéristiques adaptées aux cellules solaires. Enfin, l'étude de $Cs_2Au_2Br_6$ en tant que matériau de couche absorbante a révélé un rendement de conversion de 22,31 % avec une bande interdite de 1.023 eV, ce qui en fait une alternative prometteuse aux pérovskites à base de plomb. Ces résultats fournissent des bases théoriques pour la conception de nouveaux matériaux de pérovskite stables, non toxiques et efficaces pour des applications énergétiques avancées.

Mots-clés : DFT, $BaHfO_3$, Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), $Cs_2Au_2Br_6$, propriétés optiques, SCAPS-1D, applications photovoltaïques, Efficacité de la conversion de puissance.

Abstract

This research explores the optimization of materials for photovoltaic and photocatalytic energy applications using Density Functional Theory (DFT) and the one-dimensional numerical simulation program SCAPS-1D. In an initial study, the incorporation of vanadium and phosphorus dopants into the $BaHfO_3$ lattice reduced the electronic band gap, transforming this insulator into a direct semiconductor with enhanced absorption in the visible spectrum, ideal for photovoltaic and photocatalytic applications. Furthermore, the analysis of halide perovskites Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) demonstrated thermodynamic stability and variable band gap properties depending on the halogens, with particularly promising potential for Cs_2SnI_6 due to its strong absorption and characteristics suited for solar cells. Finally, the study of $Cs_2Au_2Br_6$ as an absorber layer material revealed a conversion efficiency of 22.31 % with a band gap of 1.023 eV, making it a promising alternative to lead-based perovskites. These results provide a theoretical foundation for designing new stable, non-toxic, and efficient perovskite materials for advanced energy applications.

Keywords : DFT, $BaHfO_3$, Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), $Cs_2Au_2Br_6$, optical properties, SCAPS-1D, photovoltaic applications, power conversion efficiency.