

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

UNIVERSITE MOUHAMMED BOUDIAF-M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE

FILIERE : ELECTROMECHANIQUE

SPECIALITE : ELECTROMECHANIQUES



Mémoire présentée pour l'obtention du diplôme du Master Académique

Par : **Beddar Anis et Belakhdar Mourtadha Abdelheq**

**Intitule**

*Etude des propriétés électroniques, mécaniques et optiques des cellules  
solaires à pérovskite*

**Soutenu devant le jury composé de :**

Hellalli Lallouani	Université Mohamed Boudiaf	Président
Bensehil Ilhem	Université Mohamed Boudiaf	Rapporteur
Benguesmia Hani	Université Mohamed Boudiaf	Examineur

**Année universitaire : 2024/2025**

## Remerciement

Avant tous, nous voulons remercier le bon dieu tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté de compléter ce mémoire et pour son aide qu'il m'a donnée durant mes années d'étude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice, Madame '*Bensehil Ilhem*', je la remercie de ma avoir encadré, orienté, aidé et conseillé tout au long de la période qu'a pris cette étude, ainsi qu'au président et membres du jury qui ont fait l'honneur d'accepter, d'examiner et d'évaluer notre travail.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidées mes réflexions et ont accepté de mon rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je voudrais également remercie les enseignants du département du génie électrique de l'université Mohammed Boudiaf à M'sila.

Je tiens à remercier vivement les membres de nos deux familles, qui nous ont toujours encouragées et soutenue, sans oubliez mes amis qui ont été toujours là pour moi, leur soutien inconditionnel et leur encouragement ont été d'une grande aide.

Enfin, nous remercions, tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, nous leurs exprimons à tous notre profonde reconnaissance.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail a :

A mes parents, ma fierté et mon bonheur, qui toujours me soutenue et qui contribue efficacement aux réussites. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes chers frères et ma petite sœur, pour leur soutien moral tout au long de ma vie, sans oubliez mes grands-pères et mes grands-mères.

A toutes mes amis et mes camarades du groupe "Electromécanique Master 2".

A mon binôme Beddar Anis, ainsi qu'à sa famille.

A toute la famille BELAKHDER et BEDDAR

Et à tous ceux qui m'ont aimé et me souhaitent le bonheur et la réussite, je vous dis Merci.

Mourtadha

## Dédicace

A mes très chers parents qu'ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et qui ont veillé de guider mes pas durant toute ma vie par leurs aides, Que dieu vous protège.

A mes sœurs et mon frère ZAKARYA.

A tous mes amis, à mon binôme Belakhder Mourtadha et sa famille.

A tous le promo "Electromécanique master 2"

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Anis

## Résumé

Cette étude examine les propriétés structurales, optoélectroniques et élastiques des pérovskites inorganiques à halogénure métallique représentées par  $\text{FrBX}_3$  (où  $\text{B} = \text{Pb}, \text{Zr}$  ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ), en utilisant des calculs de première-principes fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La stabilité structurale des composés est validée par l'optimisation des propriétés du réseau et des énergies de formation favorables. Les simulations de la structure de bandes électroniques indiquent que les composés  $\text{FrZnX}_3$  possèdent des gaps de bande directs, tandis que les composés  $\text{FrPbX}_3$  présentent des gaps de bande indirects. Les valeurs des gaps de bande, calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE, diminuent dans l'ordre suivant :  $\text{FrPbCl}_3$  (2.237 eV),  $\text{FrPbBr}_3$  (1.795 eV),  $\text{FrZnCl}_3$  (1.185 eV) et  $\text{FrZnBr}_3$  (0.057 eV), soulignant leur applicabilité dans les technologies photovoltaïques, en particulier pour la capture de l'énergie solaire. Les propriétés optiques, telles que les fonctions diélectriques, les coefficients d'absorption et les indices de réfraction, montrent une absorption significative dans le spectre visible, suggérant leur efficacité en tant que matériaux efficaces pour l'absorption de la lumière. Les propriétés mécaniques, évaluées par les constantes élastiques, le module de compression, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson, valident la stabilité mécanique et la ductilité de tous les composés, car ils satisfont au critère de stabilité de Born.

**Mots-clés :** Pérovskites inorganiques à halogénure métallique, Propriétés électroniques et optiques, Stabilité mécanique

## Abstract

This study examines the structural, optoelectronic, and elastic properties of inorganic metal halide perovskites represented as  $\text{FrBX}_3$  (where  $B = \text{Pb, Zr}$ ;  $X = \text{Br, Cl}$ ), utilizing first-principles calculations grounded in Density Functional Theory (DFT). The structural stability of the compounds is validated by optimized lattice properties and favorable formation energies. The electrical band structure simulations indicate that  $\text{FrZnX}_3$  compounds possess direct band gaps, whereas  $\text{FrPbX}_3$  compounds demonstrate indirect band gaps. The band gap values, computed utilizing the GGA-PBE functional, diminish in the sequence of  $\text{FrPbCl}_3$  (2.237 eV),  $\text{FrPbBr}_3$  (1.795 eV),  $\text{FrZnCl}_3$  (1.185 eV), and  $\text{FrZnBr}_3$  (0.057 eV), underscoring its applicability in photovoltaic technologies, especially in solar energy capture. The optical properties, such as dielectric functions, absorption coefficients, and refractive indices, exhibit significant absorption in the visible spectrum, suggesting their efficacy as effective light-absorbing materials. The mechanical properties, evaluated by elastic constants, bulk modulus, shear modulus, and Poisson's ratio, validate the mechanical stability and ductility of all compounds, as they satisfy the Born stability criterion.

**Keywords:** Inorganic metal halide perovskites, Electronic and optical properties, Mechanical stability

## ملخص

تتناول هذه الدراسة الخصائص البنيوية، والإلكترونية والميكانيكية والبصرية للبيروفسكايت غير العضوية التي تحتوي على هاليد المعدن والتي تمثلها الصيغة  $\text{FrBX}_3$  حيث  $B = \text{Cl, Pb}$ ،  $X = \text{Br, Zr}$ ، باستخدام الحسابات الأولية المستندة إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم التحقق من الاستقرار البنيوي للمركبات من خلال تحسين خصائص الشبكة وطاقات التكوين المواتية. تشير محاكاة هيكل نطاقات الإلكترونات إلى أن مركبات  $\text{FrZnX}_3$  تمتلك فجوات نطاق مباشرة، بينما تظهر مركبات  $\text{FrPbX}_3$  فجوات نطاق غير مباشرة. تقل قيم فجوات النطاق، المحسوبة باستخدام دالة GGA-PBE، بالترتيب التالي:  $\text{FrPbCl}_3$  (2.237 eV)،  $\text{FrPbBr}_3$  (1.795 eV)،  $\text{FrZnCl}_3$  (1.185 eV) و  $\text{FrZnBr}_3$  (0.057 eV)، مما يبرز قابليتها للتطبيق في تكنولوجيا الخلايا الشمسية، خاصة في حصاد الطاقة الشمسية. تُظهر الخصائص البصرية مثل الدوال العازلة، ومعاملات الامتصاص، ومعاملات الانكسار امتصاصًا كبيرًا في الطيف المرئي، مما يشير إلى فعاليتها كمادة فعالة لامتصاص الضوء. وتُقيّم الخصائص الميكانيكية من خلال الثوابت المرنة، ومعامل الحجم، ومعامل القص ومعامل بواسون، مما يثبت الاستقرار الميكانيكي والمرونة لجميع المركبات، حيث أنها تلي معايير الاستقرار وفقًا لقاعدة بورن.

**الكلمات الرئيسية:** بيروفسكايت غير عضوي، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البصرية، الاستقرار الميكانيكي.

## Table de matières

Remerciement .....	2
Dédicace.....	4
Dédicace.....	5
Résumé.....	6
Abstract.....	7
ملخص .....	7
Table de matières .....	8
Liste des figures.....	10
Liste des symboles et abréviations.....	11
Liste des tableaux.....	13
Introduction Générale :.....	14
I.1 Introduction :.....	17
I.2. Présentation des pérovskites : .....	17
I.2.1 Structure cristallographique de la pérovskite .....	18
I.2.2 Classes des pérovskites : .....	18
I.3. Critères de stabilité d'une structure pérovskite :.....	19
I.3.1 Le facteur de tolérance Goldschmidt : .....	19
I.4. Applications des matériaux pérovskites :.....	19
I.4.a. Pérovskites en cellules solaires : .....	19
I.4.b. Architectures des cellules à base des pérovskites : .....	20
I.4.c. Architecture Mésoporeuse .....	21
I.4.d. Architecture à Couche de Recouvrement (Capping-Layer).....	21
I.4.e. Architecture Planaire n-i-p.....	21
I.4.f. Architecture Planaire p-i-n .....	22
I.5 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite : .....	22
I.6.1. Rendement de Conversion de l'Énergie (PCE).....	24
I.6.2 Efficacité de Fabrication.....	24
I.6.3. Stabilité et Durabilité .....	25
I.6.4. Répartition de la lumière et Spectre d'absorption .....	25
I.6.5. Coût de Production .....	25
I.6.6. Applications et Potentiel de Marché.....	26

I.7. Conclusion.....	26
II.1 Introduction.....	29
II.2 Equation de Schrödinger.....	30
II.3. Les approximations de calcul.....	32
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (1927) .....	32
II.3.2 Approximation de Hartree.....	32
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock.....	33
II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	33
II.4.1Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) .....	34
II.4.2 Les équations de Kohn-Sham [32,33,45].....	34
II.4.3 Approximations d'échange-corrélation .....	36
II.4.4. Avantages et inconvénients de la DFT .....	37
II.5 La méthode des Pseudo-Potentiels .....	38
II.6. Le code CASTEP .....	38
II.7. Conclusion .....	39
III.I Introduction .....	41
III.2 Procédures de calculs :.....	42
III.3 Propriétés structurales du composé FrBX <sub>3</sub> (B=Zn, Pb et X=Cl, Br) :.....	42
III.3.1Facteur de stabilité des pérovskites :.....	44
III.4 Propriétés élastiques :.....	47
III.4.1Condition de stabilité de Born : .....	48
III.5 Propriétés électroniques FrBX <sub>3</sub> (B=Zn, Pb et X=Cl, Br) :.....	50
III.5.1La structure des bandes :.....	50
III.5.2La densité d'état :.....	54
III.6 Propriétés Optiques : .....	56
III.6.1La fonction diélectrique :.....	57
III.6.2 Le Coefficient d'absorption et la conductivité optique :.....	59
III.6.2.1Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ :.....	59
III.6.2.2La conductivité optique :.....	61
III.6.3L'indice de réfraction : .....	63
III.7 Conclusion : .....	64
Conclusion générale.....	66
Bibliographie .....	68

## Liste des figures

Figure 1 a) Structure cristalline de la pérovskite $\text{CaTiO}_3$ , b) Matériau pérovskite $\text{CaTiO}_3$ .	17
Figure 2 Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite $\text{ABX}_3$ cubique.....	18
Figure 3 Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple : .....	19
Figure 4 Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire. ....	22
Figure 5 Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite. ....	23
Figure 6 Principe de cycle auto-cohérent.....	36
Figure 7 Energie totale par rapport au volume de la cellule unitaire de $\text{FrBX}_3$ .....	47
Figure 8 Structure de bande de $\text{FrBX}_3$ ( $\text{B} = \text{Zn, Pb}$ et $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) à leur réseau d'équilibre. 53	
Figure 9 La densité d'états totale et partielle du $\text{FrBX}_3$ ( $\text{B} = \text{Zn, Pb}$ et $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) calculée par GGA. ....	56
Figure 10 Fonction diélectrique.....	59
Figure 11 absorption de $\text{FrPbCl}_3$ et $\text{FrPbBr}_3$ par méthode de GGA-PBE .....	61
Figure 12 la conductivité de $\text{FrZnBr}_3$ et $\text{FrZnCl}_3$ par methode de GGA-PBE .....	62
Figure 13 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour $\text{FrBX}_3$ .....	64

## Liste des symboles et abréviations

**ABX<sub>3</sub>** : une structure chimique ou cristalline particulière (A=Fr, B=Zn, Pb et X=Cl, Br).

**Zn** : est le symbole chimique du zinc.

**Pb** : est le symbole chimique du plomb.

**Cl** : est le symbole chimique du chlore.

**Br** : est le symbole chimique du brome.

**CaTiO<sub>3</sub>** : est la formule chimique du titanate de calcium, un composé cristallin de la famille des pérovskites.

**Ca** = calcium (cation A).

**Ti** = titane (cation B).

**O** = oxygène (anion X).

**Al** : est le symbole chimique de l'aluminium.

**Ag** : est le symbole chimique de l'argent

**Pm3m** : groupe d'espace cubique.

**PCE** : rendement de conversion d'énergie.

**LDA** : Approximation de la densité locale.

**GGA** : Approximation du gradient généralisé.

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

**LSDA**: local spin density approximation.

**CASTEP**: Cambridge Serial Total Energy Package.

**PBE**: Perdew-Burke-Ernzerhof.

**TDOS** : L'analyse des densités d'états totales.

**PDOS** : L'analyse des densités d'états partielles.

**DOS** : Densité d'États.

**ab initio** : une méthode de calcul fondée sur les lois fondamentales de la physique.

**CB** : la bande de conduction.

**VB** : la bande de valence.

**UV**: ultraviolet.

**HF**: Hartree-Fock.

**E<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>** : sont respectivement l'énergie et le volume à l'état fondamental.

**B** : est le module de compressibilité à l'équilibre.

**B'** : sa dérivée par rapport à la pression.

**V\_(e-e)** : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

**V\_(n-n)** : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

**h** : est la constante de Planck divisée par  $2\pi$

**me** : est la masse de l'électron

**Mi** : est la masse du noyau

**ri, rj** : sont les positions des électrons (i) et (j) respectivement

**Ri, Rj** : sont les positions des noyaux (I) et (J) respectivement

**Zi, Zj** : Les nombres atomique des noyaux (I) et (J) respectivement

## Liste des tableaux

Tableau 1 Propriétés structurales du composé FrBX3 .....	45
Tableau 2 Paramètres conditionnels de stabilité structurale cristalline pour le composé FrBX3 (B=Zr,Pb et X=Cl,Br).....	46
Tableau 3 les constantes élastiques des composés FrBX3 ou (B= Pb,Zn) et (X = Br,Cl) .....	50

## Introduction Générale :

La compréhension approfondie des propriétés structurales et électroniques des matériaux pérovskites requiert une analyse rigoureuse de leur structure cristalline et de l'environnement atomique dans lequel évoluent les porteurs de charge. Cette étude implique une connaissance précise de la disposition des atomes ainsi que de leur organisation spatiale au sein du réseau cristallin, qui conditionne directement les propriétés physico-chimiques du matériau. La maîtrise des caractéristiques structurales est ainsi essentielle pour modéliser et prédire avec exactitude les comportements électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques à l'échelle microscopique.

L'objectif principal de ce travail est d'explorer de manière exhaustive les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites inorganiques à halogénures métalliques de formule  $\text{FrBX}_3$ , où B désigne les métaux Pb ou Zr, et X les halogènes Br ou Cl. En particulier, nous avons introduit l'atome de francium au site A du réseau pérovskite afin d'étudier l'influence de cet élément radioactif lourd, rare dans la nature, sur le comportement et les propriétés du matériau. L'emploi de métaux B aux rayons ioniques distincts (Pb et Zr) permet d'analyser l'impact de la variation de taille ionique sur la stabilité structurale et les propriétés électroniques des composés.

Pour ce faire, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée afin de mener des calculs ab-initio de premier principe portant sur la structure cristalline, les propriétés élastiques, la réponse optique ainsi que la structure électronique des pérovskites  $\text{FrBX}_3$ . L'analyse structurale inclut notamment l'optimisation des paramètres du réseau et l'étude de la stabilité mécanique via les constantes élastiques. Sur le plan électronique, la caractérisation est effectuée à travers la structure de bandes et la densité d'états, permettant de comprendre la contribution des différents atomes et orbitales à la conductivité et aux propriétés optiques. Enfin, les propriétés optiques sont étudiées pour évaluer le potentiel de ces matériaux dans des applications optoélectroniques et photovoltaïques.

Cette approche complète offre une compréhension approfondie des performances physico-chimiques des pérovskites contenant des éléments lourds et radioactifs, ouvrant la voie à leur exploitation dans des domaines innovants.

En ce qui concerne les fondements de la structure électronique, et par extension les propriétés des matériaux, les méthodes semi-empiriques sont exposées comme base de modélisation. Le nombre de paramètres peut être ajusté en fonction des données expérimentales. Des approches plus rigoureuses, issues de laboratoires de calcul avancés, permettent d'utiliser des méthodes ab initio basées sur des équations fondamentales de la physique quantique, comme l'équation de Schrödinger. Ces approches utilisent des constantes universelles comme paramètres d'entrée pour résoudre ces équations. Aujourd'hui, ces techniques sont devenues des outils essentiels pour l'étude des caractéristiques structurales, électroniques, mécaniques, optiques et d'autres propriétés des matériaux et molécules. Elles représentent une ressource précieuse pour examiner certains effets complexes ou irréversibles difficilement accessibles par la seule expérimentation, tout en permettant la visualisation de nouveaux matériaux potentiels. [1,8]

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre présente les matériaux pérovskites et leurs applications. Le second chapitre porte sur la théorie sous-jacente à nos

calculs de structure électronique, en mettant l'accent sur la théorie de la fonction de densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et à leurs discussions : premièrement, nous présentons les Propriétés structurales du composé  $\text{FrBX}_3$  de nos matériaux étudiés et les détails de calcul, Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optiques des composés  $\text{FrBX}_3$  (B=Zr, Pb et X=Cl, Br)

Enfin une conclusion générale synthétise les résultats obtenus.

---

# **Chapitre I : Matériaux pérovskites et cellules solaires**

## I.1 Introduction :

Ce chapitre vise à présenter la structure des pérovskites, en commençant par les généralités sur ces structures. Nous définirons successivement les pérovskites simples, doubles et complexes, ainsi que les critères de stabilité associés à ces structures. L'accent sera mis sur l'intérêt de ces matériaux, en fonction de leurs propriétés spécifiques et de leurs applications. Nous explorerons ensuite les différents domaines d'application des pérovskites, particulièrement ceux liés à leurs propriétés remarquables dans les cellules photovoltaïques et solaires.

## I.2. Présentation des pérovskites :

Les pérovskites sont des matériaux dont la structure cristalline suit la formule chimique  $ABX_3$ , où A représenté un métal alcalin, alcalino-terreux ou un élément des terres rares, B désigne un métal de transition, et X est un oxygène, un fluor ou un halogène. Ce matériau a été découvert en 1839 par Gustav Rose dans les montagnes de l'Oural, en Russie, et a été nommé ainsi en l'honneur du minéralogiste russe L. A. Perovski (1792–1856), en référence au composé minéral  $CaTiO_3$ [9-10].

Dans cette structure, les éléments 'Ca' et 'Ti' sont des ions positivement chargés (c'est-à-dire des cations) de tailles souvent très différentes, le cation A étant plus grand que le cation B, tandis que l'ion X (O) est un ion négatif qui se lie aux deux cations [11 ,12]. Les matériaux possédant cette structure de pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques.

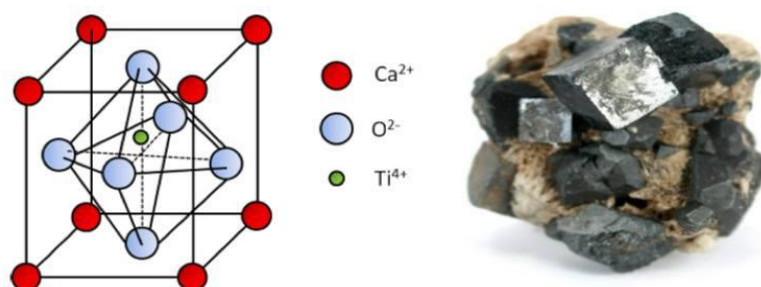


Figure 1 a) Structure cristalline de la pérovskite  $CaTiO_3$ , b) Matériau pérovskite  $CaTiO_3$ .

## I.2.1 Structure cristallographique de la pérovskite

La structure générale des pérovskites, représentée par la formule  $ABX_3$ , adopte une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Elle se caractérise par l'association de cations A de grande taille (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) en coordinance 12, et de cations B plus petits, généralement des métaux de transition, en coordinance 6. Dans sa description classique, la structure est composée d'un empilement de polyèdres où les anions X et les cations B forment des octaèdres  $BX_6$  réguliers, liés par leurs sommets selon la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube. Les cations A, de taille plus grande, occupent le centre de la cavité octaédrique formée par huit octaèdres  $BX_6$  (figure 2) [13].

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

- Les cations A se trouvent aux sommets de la maille, aux coordonnées  $(0, 0, 0)$ .
- Les cations B occupent le centre de la maille, aux coordonnées  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .
- Les anions X se situent aux centres des faces, aux positions  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

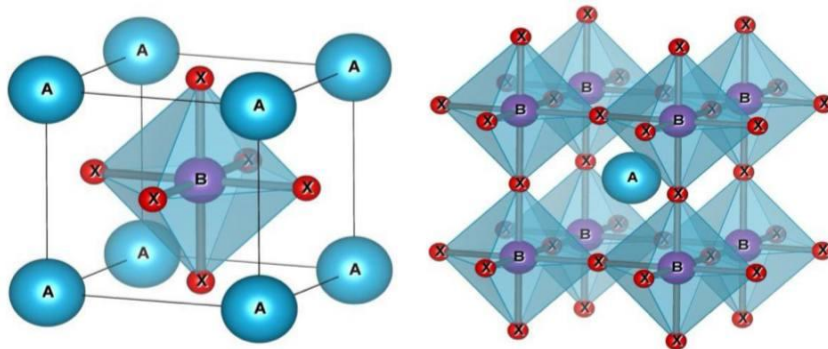


Figure 2 Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite  $ABX_3$  cubique.

a) atome B à l'origine (octaèdre  $BX_6$  représenté), b) atome A à l'origine de la maille

## I.2.2 Classes des pérovskites :

Les pérovskites peuvent être classées en deux grandes classes en fonction de l'occupation des sites A et B :

- **Les pérovskites simples** : où les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome, tel que :  $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $KMgF_3$ ,  $BaLiF_3$  et  $SrLiF_3$
- **Les pérovskites complexes** : où l'un des deux sites A ou B est occupé par différents types d'atomes, tels que  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$  et  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  [14].
- **Les doubles pérovskites** : le volume de la maille est le double de celui de la maille de la pérovskite par exemple :  $Ca_2CoNbO_6$ .

### I.3. Critères de stabilité d'une structure pérovskite :

#### I.3.1 Le facteur de tolérance Goldschmidt :

Le facteur de tolérance de Goldschmidt est un paramètre couramment utilisé pour évaluer la stabilité géométrique et la distorsion des structures cristallines des composés  $ABX_3$ , en fonction de l'arrangement ionique. Il est défini par la formule suivante :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Où :  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  désignent respectivement les rayons ioniques des ions A, B et X.

Dans la structure idéale de la pérovskite, la longueur de la liaison B—X est égale à  $a/2$  (où "a" est le paramètre de maille), tandis que la distance de la liaison A—X est  $a/\sqrt{2}$ . Cette configuration adopte une symétrie cubique uniquement lorsque le facteur de tolérance (t) est proche de 1 (c'est-à-dire  $t=1$ ), avec un groupe d'espace ( $Pm3m$ ) [15]. Toutefois, lorsque le facteur (t) s'écarte de la valeur idéale ( $t \neq 1$ ), des déformations géométriques et des distorsions cristallines se produisent. Cela entraîne une réduction de la symétrie du cristal qui adopte alors des structures de symétrie inférieure.

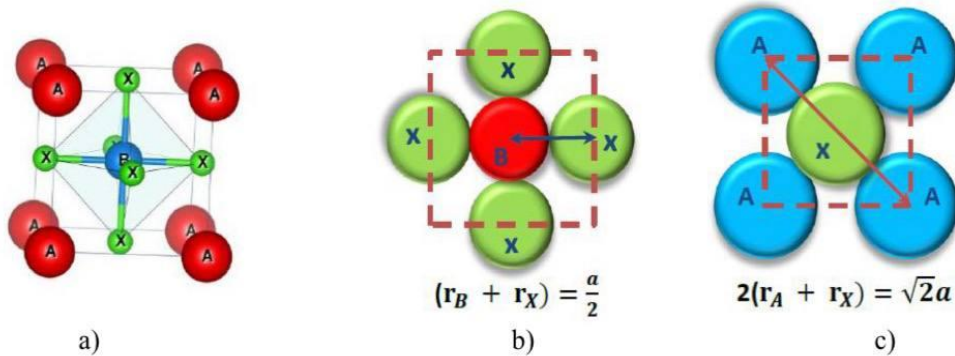


Figure 3 Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple :

a) Maille d'une pérovskite simple. b) Milieu de la maille cubique. c) Face de la maille cubique.

### I.4. Applications des matériaux pérovskites :

#### I.4.a. Pérovskites en cellules solaires :

L'intégration des matériaux pérovskites dans les cellules solaires et photovoltaïques représente une avancée majeure dans la recherche sur les énergies renouvelables, notamment en raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles, telles que leur efficacité de conversion de la lumière en électricité, leur faible coût et leur simplicité de fabrication. Ces matériaux cristallins, particulièrement les pérovskites halogénées, sont devenues des

candidats prometteurs pour remplacer ou compléter les technologies existantes comme les cellules solaires à base de silicium [16, 19].

L'énergie solaire, l'une des sources d'énergie renouvelable les plus prometteuses, est de plus en plus reconnue pour son rôle clé dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la lutte contre le réchauffement climatique. En parallèle, des progrès notables ont été réalisés dans l'amélioration de l'efficacité et de la réduction des coûts des cellules solaires, avec une augmentation significative des rendements et une baisse des prix de production [20]. L'intégration des pérovskites dans ce secteur permet de repousser encore les frontières en termes d'efficacité, de coût et de facilité de fabrication, notamment grâce à leur capacité de traitement en solution à température ambiante.

Les cellules solaires à pérovskites se distinguent par leur capacité à absorber la lumière sur un large spectre, ce qui leur confère un avantage considérable par rapport aux cellules solaires en silicium traditionnelles. Ces matériaux ont permis d'atteindre des rendements de conversion énergétique (PCE) supérieurs à 20% dans les appareils photovoltaïques [21], plaçant ainsi la pérovskite comme une alternative viable et performante au silicium. Cette technologie a également démontré une grande stabilité et une capacité à être fabriquée à partir de procédés simples et peu coûteux, ce qui en fait un candidat de choix pour les applications photovoltaïques à grande échelle.

En complément, les technologies des cellules solaires à base de silicium, qui offrent des avantages tels que la stabilité à haute température et la facilité de passivation de surface, ont montré des progrès considérables, permettant l'intégration du photovoltaïque dans le mix énergétique principal [22]. Toutefois, les pérovskites, avec leur faible coût et leur potentiel de fabrication à grande échelle, pourraient jouer un rôle crucial dans la transition énergétique. Des recherches soutenues sont nécessaires pour améliorer encore la stabilité des pérovskites et surmonter les défis liés à la toxicité de certains éléments comme le plomb.

### **I.4.b. Architectures des cellules à base des pérovskites :**

Les cellules solaires à base de pérovskite sont conçues à l'aide de plusieurs architectures, chacune offrant des avantages spécifiques en termes de performance et de simplicité de fabrication. Quatre principales configurations sont couramment utilisées, à savoir les ar-

chitectures mésoporeuse, à couche de recouvrement, planaire n-i-p et planaire p-i-n. Ces architectures sont illustrées dans la **Figure 4**.

#### **I.4.c. Architecture Mésoporeuse**

L'architecture mésoporeuse est la configuration classique des cellules solaires à pérovskite. Elle commence par un substrat en verre recouvert d'une électrode transparente. Sur ce substrat, une couche compacte de transport d'électrons (ETL), généralement constituée de  $\text{TiO}_2$ , est déposée. Ensuite, une couche mésoporeuse d'ETL est obtenue par frittage de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à haute température (plus de  $400^\circ\text{C}$ ). Cette structure poreuse est ensuite imprégnée de la couche active de pérovskite. Une couche de transport de trous (HTL), généralement dopée avec du Spiro-OMeTAD, est appliquée au-dessus, suivie d'un contact arrière opaque, souvent en or (Au).

#### **I.4.d. Architecture à Couche de Recouvrement (Capping-Layer)**

L'architecture à couche de recouvrement est une évolution de la structure mésoporeuse. Dans cette configuration, la pérovskite, qui peut séparer efficacement les excitons photogénérés sans nécessiter d'interface spécifique avec l'ETL, est déposée en couche épaisse et continue sur la structure. L'épaisseur de la couche mésoporeuse est considérablement réduite, voire supprimée, permettant de simplifier la fabrication tout en maintenant une bonne efficacité. [23 ,24]

#### **I.4.e. Architecture Planaire n-i-p**

L'architecture planaire n-i-p se distingue par l'absence de la structure mésoporeuse. Cette configuration est plus simple à fabriquer car elle ne nécessite pas de frittage à haute température. Elle commence par un substrat en verre recouvert d'une électrode transparente, suivi de la déposition de la couche de transport d'électrons (ETL), typiquement du  $\text{TiO}_2$ . Ensuite, une couche active de pérovskite est déposée, suivie d'une couche de transport de trous (HTL), et enfin un contact arrière opaque. Cette architecture est particulièrement prisée dans les dispositifs à cellules solaires à pérovskite pour des raisons de simplicité et de coût de fabrication. [23 ,25]

#### I.4.f. Architecture Planaire p-i-n

L'architecture planaire p-i-n est obtenue en déposant une couche de transport de trous (HTL), souvent composée de PEDOT : PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrène sulfonate), sur un substrat en verre conducteur. Ensuite, la couche active de pérovskite est déposée, suivie d'une couche de transport d'électrons (ETL), souvent constituée de PCBM (ester méthylique de l'acide [6,6] -phényl-C<sub>61</sub>-butirique). Enfin, un contact arrière métallique, en aluminium (Al) ou en argent (Ag), est appliqué. Cette architecture est populaire pour son bon rendement et sa simplicité de fabrication. [23,25]

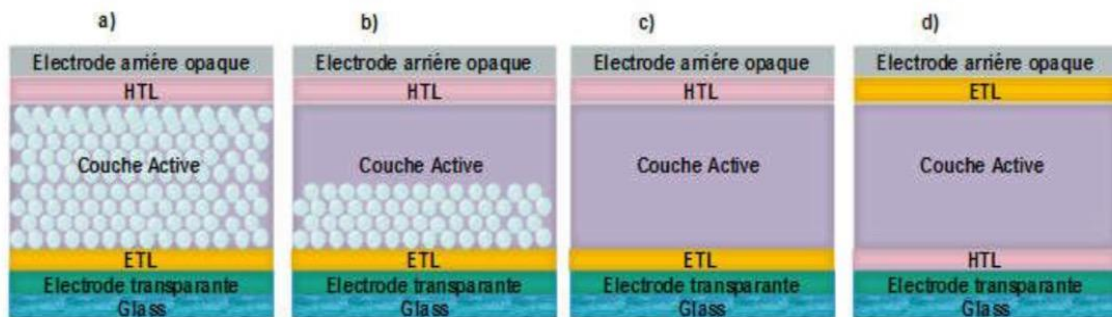


Figure 4 Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire.

#### I.5 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite :

Le principe de fonctionnement simplifié d'une cellule solaire à base de pérovskite repose sur l'absorption des photons par la couche absorbante de pérovskite. Ce matériau possède une faible énergie de liaison des excitons, ce qui favorise la génération rapide (en quelques picosecondes) de porteurs de charge libres dès l'absorption des photons. Ces porteurs sont ensuite dirigés vers les interfaces de contact pour être extraits.

Comme illustré à la Figure 5, le processus souhaité (représenté par la flèche rouge) se déroule en trois étapes successives :

1. La photo-excitation dans la couche de pérovskite.
2. Le transfert des électrons vers la couche de transport d'électrons (ETL : (souvent composée de TiO<sub>2</sub> ou d'autres matériaux semi-conducteurs)).

3. Le transfert des trous vers la couche de transport de trous (HTL : souvent composée de Spiro-OMeTAD ou PEDOT : PSS), ou, de manière équivalente, un transfert d'électrons depuis la HTL vers la pérovskite.

Cependant, plusieurs processus indésirables (indiqués par la flèche verte) peuvent également se produire :

- La recombinaison des porteurs photogénérés.
- Le transfert de charges inverse aux interfaces entre la pérovskite et le HTL ou entre la pérovskite et le TiO<sub>2</sub>.
- Le contact direct indésirable entre les couches HTL et TiO<sub>2</sub>.

Enfin, une fois que les porteurs de charge ont franchi les barrières d'extraction aux interfaces, ils peuvent être transférés efficacement à travers les contacts sélectifs et collectés par les électrodes correspondantes [23–26].

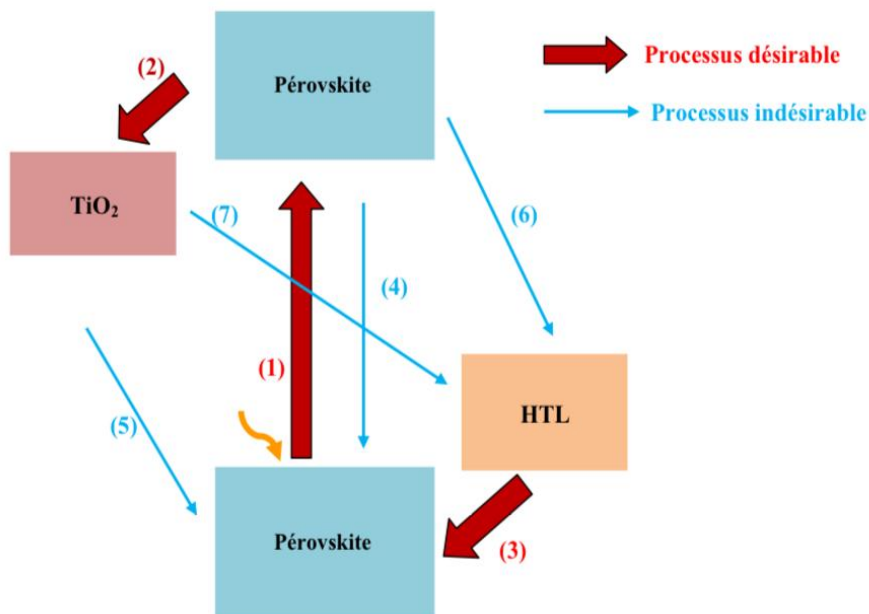


Figure 5 Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

### I.6. Performances des cellules solaires en pérovskites [27-31]

Les cellules solaires à base de pérovskite ont suscité un grand intérêt au cours de la dernière décennie en raison de leurs performances remarquables et de leur potentiel pour rivaliser avec les technologies photovoltaïques traditionnelles, telles que les cellules en

silicium. Ces matériaux présentent des rendements de conversion de l'énergie (PCE) élevés, tout en offrant l'avantage d'une fabrication simple, à faible coût et à température ambiante. Voici un aperçu détaillé des performances des cellules solaires à base de pérovskite.

### **I.6.1. Rendement de Conversion de l'Énergie (PCE)**

Le rendement de conversion de l'énergie (PCE) est un indicateur clé des performances des cellules solaires. Les cellules solaires à pérovskite ont connu des améliorations spectaculaires de leurs rendements, dépassant 25 % pour les dispositifs les plus efficaces dans des conditions de laboratoire.

**A. Rendement record :** En 2022, les cellules solaires à pérovskite ont atteint des rendements de plus de 25 %, rivalisant ainsi avec les cellules à base de silicium (qui ont des rendements proches de 26-27 % dans des conditions optimisées). Certaines cellules à pérovskite de laboratoire ont même atteint des rendements supérieurs à 28 % dans des configurations tandem, où une couche de pérovskite est combinée avec une cellule solaire en silicium ou d'autres matériaux.

**B. Cellules tandem :** La combinaison de la pérovskite avec d'autres matériaux semi-conducteurs dans une architecture tandem permet d'élargir le spectre d'absorption de la lumière, augmentant ainsi le rendement global. Ces configurations ont démontré des rendements supérieurs à 30 %.

### **I.6.2 Efficacité de Fabrication**

Les cellules solaires à pérovskite se distinguent par la simplicité et le faible coût de leur fabrication. Contrairement aux cellules à base de silicium, qui nécessitent des procédés coûteux et énergivores, la fabrication des cellules à pérovskite peut être réalisée à température ambiante et par des méthodes simples comme le dépôt par solution (spin-coating) ou l'impression. Cela permet une production à faible coût et une grande scalabilité.

**A. Procédé de fabrication simple :** Les cellules solaires à pérovskite peuvent être fabriquées à partir de solutions organiques ou inorganiques, ce qui permet de réduire le coût global de production.

**B. Scalabilité :** Les procédés de fabrication par impression ou par dépôt de couches minces à faible température permettent une production à grande échelle et une intégration facile dans des applications telles que les fenêtres solaires ou les panneaux flexibles.

### **I.6.3. Stabilité et Durabilité**

Un des défis majeurs des cellules solaires à pérovskite reste leur stabilité à long terme, en particulier leur sensibilité à l'humidité, à la chaleur et à la lumière. Cependant, des progrès importants ont été réalisés pour améliorer la durabilité des cellules solaires à pérovskite.

**A. Amélioration de la stabilité :** Des recherches récentes ont permis de développer des matériaux de protection et des architectures de cellule qui augmentent la résistance à l'humidité et aux autres facteurs environnementaux. Certains dispositifs à pérovskite ont montré des performances stables pendant plus de 1000 heures dans des conditions de laboratoire.

**B. Protection contre l'humidité :** L'une des principales améliorations consiste à utiliser des revêtements protecteurs ou des matériaux à base de polymères pour limiter l'impact de l'humidité, qui est une des causes majeures de dégradation des cellules solaires à pérovskite.

### **I.6.4. Répartition de la lumière et Spectre d'absorption**

Les pérovskites ont un spectre d'absorption large, ce qui permet de capter efficacement la lumière visible et une partie de l'infrarouge. Cette caractéristique permet aux cellules solaires à pérovskite de convertir une plus grande quantité de lumière en électricité par rapport à d'autres matériaux qui n'absorbent que des plages étroites du spectre lumineux.

**A. Absorption de la lumière :** La pérovskite est un excellent absorbeur de lumière, capable d'absorber efficacement les photons dans la gamme visible et infrarouge, ce qui optimise le rendement de conversion.

**B. Optimisation du spectre :** L'optimisation des matériaux et des architectures de cellules permet une meilleure utilisation du spectre lumineux, ce qui augmente encore les rendements des dispositifs.

### **I.6.5. Coût de Production**

Les cellules solaires à pérovskite offrent un avantage économique significatif par rapport aux technologies photovoltaïques traditionnelles. Le faible coût des matériaux de base et

des procédés de fabrication permet de réduire considérablement le coût global des panneaux solaires.

**A. Coût par watt :** En raison de leur simplicité de fabrication et de l'utilisation de matériaux moins coûteux que le silicium, les cellules à pérovskite permettent une réduction importante du coût de production par watt d'électricité produite.

**B. Réduction du coût d'installation :** Avec la possibilité de fabriquer des panneaux solaires à pérovskite flexibles et légers, ces dispositifs pourraient également réduire les coûts d'installation pour des applications telles que les bâtiments solaires intégrés.

### I.6.6. Applications et Potentiel de Marché

Les cellules solaires à pérovskite ont le potentiel d'être intégrées dans une large gamme d'applications, allant des panneaux solaires classiques aux dispositifs flexibles et intégrés dans des bâtiments. De plus, leur faible coût et leur efficacité les rendent attrayantes pour des marchés émergents où le coût de l'électricité est un facteur déterminant.

**A. Applications flexibles :** La possibilité de produire des cellules solaires à pérovskite flexibles et légères ouvre de nouvelles perspectives pour des applications dans des domaines comme les textiles solaires, les fenêtres solaires, ou les dispositifs portables.

**B. Intégration dans l'architecture :** Les cellules solaires à pérovskite peuvent être intégrées dans les bâtiments ou les infrastructures existantes, ce qui permet une production d'énergie solaire directement à la source de consommation.

### I.7. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons mis en évidence les deux principales familles de matériaux à base de pérovskite, leurs structures cristallines ainsi que les différents critères influençant leur stabilité. Grâce à leurs propriétés remarquables, les pérovskites s'imposent comme des candidats prometteurs pour remplacer, à court ou moyen terme, le silicium et d'autres semi-conducteurs dans diverses applications, notamment photovoltaïques.

L'analyse menée montre que ces matériaux présentent de nombreux avantages qui leur permettent de rivaliser avec le silicium dans la fabrication des cellules solaires. Leur structure cristalline régulière et ordonnée constitue l'un des principaux facteurs de leurs hautes performances, en facilitant un transport efficace des charges sur des distances pouvant atteindre 100 nm, ainsi qu'un recyclage optimisé des photons (absorption, diffusion, émission et réabsorption).

Parmi les différentes familles, les doubles pérovskites se distinguent comme l'une des solutions les plus étudiées et les plus utilisées pour le développement de cellules solaires à haut rendement.

# Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

## II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un domaine relativement récent qui a émergé dans les années 1960, avec une accélération de son développement à partir des années 1970 grâce aux progrès des ordinateurs. Bien que ses racines remontent aux travaux d'Erich H. Lieb et de Walter Kohn, la DFT a rapidement pris de l'ampleur au fil des décennies, devenant l'une des approches les plus puissantes pour étudier les propriétés physiques des systèmes à l'échelle atomique et moléculaire. [32,33]

L'objectif principal de la DFT est d'appliquer la mécanique quantique, et plus précisément la mécanique ondulatoire, aux phénomènes physiques. Cela inclut la description des propriétés électroniques des systèmes physiques, telles que l'énergie, la conductivité, le magnétisme, ainsi que d'autres propriétés liées à la structure et au comportement des matériaux. [34,35]

La DFT repose sur l'idée que la densité électronique d'un système peut être utilisée pour décrire ses propriétés fondamentales. Elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger de manière plus accessible, en remplaçant la complexité des interactions électroniques par une fonctionnelle de densité. Cela permet de simplifier les calculs tout en maintenant un haut degré de précision pour une large gamme de systèmes physiques.

Dans ce cadre, les principes de base de la DFT sont utilisés pour modéliser le comportement des électrons dans des systèmes complexes, influençant ainsi des caractéristiques physiques telles que la structure cristalline, les propriétés optiques et les matériaux à propriétés particulières. Les résultats des simulations DFT permettent d'identifier les structures stables des matériaux et de prédire leurs comportements sous diverses conditions physiques.[36]

La DFT est particulièrement utile pour l'étude des systèmes composés d'un grand nombre d'électrons, où les approches plus classiques de la mécanique quantique deviennent intracables. L'objectif des techniques DFT est d'identifier des fonctionnelles qui relient la densité électronique à l'énergie globale du système [33, 34].

Dans ce chapitre, nous examinerons les différents niveaux de précision nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de systèmes complexes à l'aide de la DFT. Nous présenterons les principes fondamentaux de cette méthode, avant de discuter des principales méthodes d'approximation utilisées, telles que l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation).

## II.2 Equation de Schrödinger

Dans le cadre de la mécanique quantique, l'objectif fondamental de toute méthode quantique est de résoudre l'équation de Schrödinger, notamment l'équation indépendante du temps. Cette équation est considérée comme l'équation de base de la mécanique quantique, tout comme la loi de Newton est l'équation fondamentale de la physique classique.[37]

Les propriétés physiques d'un système composé de particules telles que des noyaux et des électrons sont déterminées par la mécanique quantique, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'équation peut être formulée sous la forme suivante [37,38] :

$$H\Psi = E\Psi$$

Ici  $H$  représente l'hamiltonien,  $E$  est l'énergie totale du système et la fonction d'onde est représentée par  $\Psi$ .

L'Hamiltonien d'un système non relativiste prend en compte les effets des forces électrostatiques d'interaction, qui génèrent des forces d'attraction ou de répulsion en fonction de la nature des particules impliquées, telles que les électrons et les noyaux. L'hamiltonien total se décompose alors en plusieurs termes [37,39] :

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n}$$

Avec :

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 r_i \quad \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$T_n = -\sum I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2 R_I$  L'énergie cinétique des noyaux

$V_{e-n} = -\sum i I \frac{Z_i e^2}{|R_I - r_i|}$  L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum i < j \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$  L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum I < J \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$  L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Où  $\hbar$  : est la constante de Planck divisée par  $2\pi$

$m_e$  : est la masse de l'électron

$M_I$  : est la masse du noyau

$r_i, r_j$  : sont les positions des électrons (i) et (j) respectivement

$R_I, R_J$  : sont les positions des noyaux (I) et (J) respectivement

$Z_I, Z_J$  : Les nombres atomique des noyaux (I) et (J) respectivement

On peut donc écrire que l'Hamiltonien du système s'exprime sous la forme suivante :

$$H_{total} = -\sum i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum i I \frac{Z_i e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum i < j \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum I < J \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

### Problème à N-corps

L'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux implique l'examen du système d'électrons et de noyaux fortement interactifs qui le composent. Il est regrettable que la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de cette nature soit particulièrement complexe, comme l'a souligné Dirac en 1929 [40].

Un solide est un ensemble de particules chargées positivement (noyaux) et de particules chargées négativement (électrons). Dans le cas où l'on dispose de N noyaux, nous faisons

face à un Problème de  $(N+ZN)$  particules interagissant par le biais de l'électromagnétisme. Il s'agit d'un problème à plusieurs corps.

Les valeurs propres de l'équation de Schrödinger ne peuvent être déterminées de manière précise que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans un système poly électronique, en raison des interactions entre les électrons, il n'existe pas de solution analytique exacte à l'équation de Schrödinger. Afin d'obtenir des états propres approximatifs satisfaisants, il est nécessaire de recourir à des approximations. La première approximation qui peut être considérée est l'approximation de Born-Oppenheimer [41].

### II.3. Les approximations de calcul

#### II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer, également connue sous le nom d'approximation adiabatique [41], repose sur l'hypothèse qu'il est possible de dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux, en se basant sur l'observation que les électrons ont une masse nettement inférieure à celle des noyaux, ces derniers se déplaçant à une vitesse nettement plus élevée. Ainsi, on estime que les électrons se déplacent dans un potentiel généré par des atomes immobiles. En conséquence, on néglige l'énergie cinétique des noyaux ainsi que l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

L'énergie potentielle  $V_{n-n}$  se transforme alors en une constante. Par conséquent, l'hamiltonien de l'équation (1) peut être simplifié à un hamiltonien électronique :

$$H_{total} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 r_i - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|R_l - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

La formulation de l'équation de Schrödinger est alors présentée de cette manière :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Où  $\Psi_e$  représente l'état propre et  $E_e$  l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

#### II.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est une méthode simplifiée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes multiélectroniques. Elle repose sur l'idée que chaque électron évolue indépendamment des autres, mais interagit avec la distribution moyenne des élec-

trons environnants. Dans cette approche, chaque électron est décrit par une fonction d'onde indépendante, et l'interaction entre les électrons est traitée de manière moyenne. Bien que cette simplification facilite les calculs, elle ne prend pas en compte les effets de corrélation entre les électrons, ce qui peut engendrer des erreurs dans les systèmes où ces effets sont importants.[42]

### II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock (HF) améliore l'approximation de Hartree en introduisant le principe d'exclusion de Pauli, qui ne stipule qu'aucun deux électrons ne peuvent avoir le même ensemble de nombres quantiques. Chaque électron est donc décrit par une fonction d'onde dépendant de son propre mouvement et du champ créé par les autres électrons. Les électrons sont traités comme des fermions, respectant leur antisymétrie. La méthode Hartree-Fock améliore la précision de la description des systèmes multiélectroniques en prenant mieux en compte les interactions entre les électrons. Toutefois, comme l'approximation de Hartree, elle ne tient pas compte de la corrélation dynamique exacte entre les électrons, ce qui peut limiter sa précision pour des systèmes complexes. [43,44]

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche de calcul quantique utilisée pour résoudre les problèmes des systèmes à  $N$  particules en exprimant les équations en termes de la densité électronique. Selon les théorèmes de Hohenberg et Kohn, la DFT montre que toutes les propriétés d'un système peuvent être décrites par une fonctionnelle unique de la densité de l'état fondamental. La méthode a été améliorée par Kohn et Sham, qui ont introduit un cadre pour calculer les propriétés électroniques des atomes, des molécules et de la matière condensée.

Les origines de la DFT remontent aux travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi, qui ont abordé les interactions électroniques et l'énergie cinétique avec une densité électronique homogène. Dirac a enrichi ce modèle en ajoutant un terme d'échange pour tenir compte des effets de la symétrie des électrons. En 1964, Kohn et Sham ont formulé les relations entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique, relations essentielles pour le calcul de propriétés physiques. Ces équations sont maintenant implémentées dans de nombreux codes de calcul *ab initio*.

La densité électronique est définie comme la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume donné, et elle dépend des coordonnées spatiales ( $x, y, z$ ) et de l'état de spin des électrons. Grâce à la DFT, le problème quantique à  $N$  corps peut être réduit à un problème simplifié à un seul corps, ce qui rend les calculs des structures multiélectroniques plus accessibles et précis.

#### II.4.1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

La DFT repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [34] comme fondement théorique de base. Cette méthode est valable pour tout système composé de plusieurs particules interagissant sous l'effet d'un potentiel extérieur. Elle est fondée sur deux théorèmes :

##### 1. Premier Théorème :

La densité électronique d'un système à  $N$  particules dans son état fondamental détermine de manière unique l'ensemble des propriétés du système, y compris le potentiel externe appliqué. La densité électronique est une fonctionnelle de l'énergie totale du système, permettant de déterminer toutes les autres grandeurs physiques à partir de la densité.

$$V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow \rho_0(\vec{r})$$

2. **Deuxième théorème :** L'énergie totale d'un système dans son état fondamental est minimisée lorsque la densité électronique correspond à celle de l'état fondamental. Ce théorème justifie l'utilisation de la fonctionnelle de la densité, car la densité optimale d'électrons minimise l'énergie totale du système.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})]$$

#### II.4.2 Les équations de Kohn-Sham [32,33,45]

Les équations de Kohn et Sham, qui constituent la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de traiter efficacement les systèmes multiélectroniques. Contrairement aux méthodes traditionnelles, comme l'approche Hartree-Fock, qui repose sur le calcul des fonctions d'onde pour chaque électron, les équations de Kohn et Sham se concentrent sur la densité électronique du système. Elles transforment ainsi le problème complexe des interactions entre plusieurs électrons en un pro-

blème simplifié, où chaque électron évolue dans un potentiel effectif créé par les autres électrons.

Le potentiel effectif  $V_{eff}$  dans les équations de Kohn et Sham comprend plusieurs termes : le potentiel externe (provenant des noyaux), le potentiel de Coulomb entre les électrons, et un terme d'échange-corrélation qui prend en compte les effets de la corrélation électronique. Cela permet de décrire de manière plus réaliste et précise les interactions électroniques. Les fonctions d'onde des électrons, obtenues à partir de ces équations, sont utilisées pour calculer la densité électronique totale du système.

L'un des grands avantages de cette approche est qu'elle permet de calculer les propriétés physiques d'un système en utilisant uniquement la densité électronique, ce qui simplifie considérablement les calculs. En plus de cela, les équations de Kohn et Sham fournissent une méthode efficace pour inclure les effets de corrélation électronique, ce qui les rend plus précises que l'approximation de Hartree, qui ignore ces effets. Cette approche est donc particulièrement utile pour les systèmes complexes et a fait de la DFT une méthode incontournable en chimie quantique et en physique de la matière condensée.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait généralement de manière itérative, selon un cycle auto-cohérent. La procédure débute avec la connaissance de la structure cristalline, permettant de calculer les densités des différents constituants atomiques, ce qui donne une densité initiale du cristal  $\rho^{in}$ . À partir de cette densité initiale, on calcule le potentiel de Kohn-Sham, qui comprend trois contributions : le potentiel externe (somme des potentiels nucléaires), le potentiel de Hartree (calculé par intégration de la densité) et le potentiel d'échange-corrélation (dérivé de l'énergie d'échange-corrélation via des approximations comme LDA ou GGA). Une fois le potentiel calculé et l'équation de Kohn-Sham résolue, une nouvelle densité de charge est obtenue à partir des vecteurs propres  $\rho^{out}$ . Cette nouvelle densité est comparée à la densité initiale, et si elles diffèrent, elles sont mélangées pour créer une nouvelle densité, utilisée dans la prochaine itération. Le cycle se poursuit jusqu'à ce que les critères de convergence soient atteints.

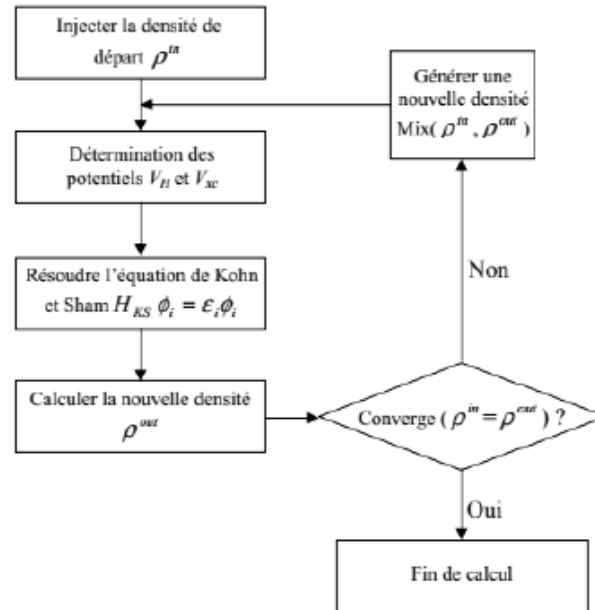


Figure 6 Principe de cycle auto-cohérent.

### II.4.3 Approximations d'échange-corrélation

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux approximations d'échange-corrélation, et des progrès considérables ont été réalisés dans ce domaine. Nous allons présenter les définitions des plus courantes, à savoir qu'il existe deux grandes catégories d'approximations :

- L'approximation de la densité locale (LDA).
- L'approximation du gradient généralisé (GGA).

#### A) Approximation de la densité locale (LDA)

Ces fonctionnalités LDA reposent sur l'estimation du potentiel d'échange-corrélation pour un gaz d'électrons homogène. L'approche LDA consiste à segmenter l'espace en éléments de volume infinitésimal où la densité électronique est considérée comme étant stable.

Initialement, l'approximation LDA a connu un succès considérable dans le domaine de la physique du solide. Cependant, les chimistes ont rapidement remarqué une imprécision générale dans son application [46]. Il est important de noter que la fonctionnelle LDA ne comporte aucun paramètre empirique [47].

Par exemple, la LDA fournit une estimation relativement basse du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette

valeur dépend en partie de l'état fondamental. De plus, elle ne résout pas le problème de l'auto-interaction des électrons.[48]

L'approximation LDA peut être formulé de façon plus générale en tenant compte du spin des électrons dans l'expression de la fonctionnelle, ce qui est connu sous le nom d'approximation LSDA (local spin Density approximation). Cette méthode permet de surmonter certains problèmes associés à l'approche LDA, notamment pour les systèmes soumis à des champs magnétiques ou lorsque les effets relativistes sont importants.[49]

### **B) L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

Afin d'améliorer les performances des fonctionnelles et d'obtenir des résultats précis, une approche consiste à inclure non seulement la densité électronique, mais aussi son gradient. Cela permet de tenir compte localement des irrégularités de densité dans le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Cette approche est connue sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les fonctionnelles GGA apportent une correction au gradient de la densité, rendant le traitement plus précis pour les systèmes inhomogènes. Afin d'évaluer les performances globales des fonctionnelles, deux critères sont souvent utilisés : la prédiction des énergies d'atomisation pour les propriétés énergétiques et la prédiction des longueurs de liaison pour la géométrie. L'emploi de la fonctionnelle GGA ne conduit généralement pas à une amélioration significative des longueurs de liaison par rapport à l'approche LDA. Il convient de noter que les GGA ont souvent tendance à surestimer de manière systématique les longueurs de liaison. [50,51]

#### **II.4.4. Avantages et inconvénients de la DFT**

##### **Avantages**

- ✓ La DFT offre fréquemment la possibilité d'obtenir des résultats d'une grande précision à un coût réduit.
- ✓ Il a la capacité d'examiner des systèmes de taille considérable, comportant plusieurs centaines d'électrons, grâce à la DFT.
- ✓ Elle est aujourd'hui fréquemment employée pour examiner les caractéristiques des systèmes moléculaires, voire biologiques.

- ✓ Les calculs DFT fournissent des résultats satisfaisants pour les propriétés associées à la structure électronique de systèmes variés (métalliques, ioniques, organométalliques).

### **Inconvénients**

- ✓ Il n'est pas toujours évident de comprendre les résultats, qu'ils soient bons ou mauvais, de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe pas de critère clairement établi qui permettant d'améliorer une fonctionnelle spécifique, ce qui peut parfois rendre l'usage de la DFT complexe.
- ✓ Les calculs peuvent prendre beaucoup de temps et exigent une solide maîtrise des équations fondamentales.

### **II.5 La méthode des Pseudo-Potentiels**

L'approximation des pseudo potentiels, introduite par Hans Hellmann en 1934, simplifie la description des systèmes complexes en négligeant les électrons de cœur, qui ne participent pas directement aux liaisons chimiques et sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Cette méthode regroupe les électrons de cœur avec les noyaux pour former des ions rigides, appelés "cœur gelé". Les électrons de valence, qui jouent un rôle plus actif dans les liaisons chimiques, sont traités de manière séparée. Les pseudos potentiels remplacent les effets des électrons de cœur sur les électrons de valence par un potentiel effectif. [52,54]

Dans le code CASTEP, deux types de pseudo potentiels sont utilisés : le pseudo potentiel à norme conservée et le pseudo potentiel ultra soft. Ce dernier a été utilisé dans ce mémoire pour calculer les propriétés électroniques, élastiques et optiques de nos composés.

### **II.6. Le code CASTEP**

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) a été utilisé pour effectuer les calculs présentés dans ce mémoire. Il utilise la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger. Les fonctions d'ondes électroniques sont élaborées en utilisant une base d'ondes planes, grâce à l'application des conditions aux limites périodiques (PBC) et du théorème de Bloch.

Les programmes de calcul dans divers domaines, et en particulier concernant l'état de la matière (qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse) ont été déployés au cours des deux ou trois

dernières décennies. Ces programmes ont été de plus en plus perfectionnés pour illustrer avec précision l'interaction entre les différentes phases. Ces codes mettent en œuvre les approches Ab-initio ou de premier principe, exploitant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT implantée dans ces codes s'est imposée comme la meilleure méthode pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

CASTEP est un outil flexible qui offre des simulations de matériaux et des technologies de modélisation parmi les plus sophistiquées au monde. Il utilise la capacité de votre système d'exploitation Microsoft Windows et des serveurs Linux pour effectuer des calculs complexes et fournir les résultats directement sur votre machine. Ce programme combine la mécanique quantique, la mécanique moléculaire, la modélisation et la simulation en tant qu'outils d'analyse, ainsi que des corrélations statistiques, le tout dans un environnement de modélisation convivial. Il facilite l'expression des concepts liés à la composition des matériaux, à leurs caractéristiques et à la résolution de problèmes majeurs dans les secteurs chimiques et des matériaux. [55]

### II.7. Conclusion

Ce chapitre expose les bases essentielles de la DFT ainsi que les diverses approximations employées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT s'appuie sur les équations de la mécanique quantique pour élaborer un modèle auto-cohérent visant à résoudre l'équation de Schrödinger dans son état fondamental.

---

# **Chapitre III : Présentation des résultats et discussions**

### III.I Introduction

La compréhension approfondie des propriétés structurales et électroniques des matériaux pérovskites requiert une analyse rigoureuse de leur structure cristalline et de l'environnement atomique dans lequel évoluent les porteurs de charge. Cette étude implique une connaissance précise de la disposition des atomes ainsi que de leur organisation spatiale au sein du réseau cristallin, qui conditionne directement les propriétés physico-chimiques du matériau. La maîtrise des caractéristiques structurales est ainsi essentielle pour modéliser et prédire avec exactitude les comportements électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques à l'échelle microscopique.

L'objectif principal de ce travail est d'explorer de manière exhaustive les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites inorganiques à halogénures métalliques de formule  $\text{FrBX}_3$ , où B désigne les métaux Pb ou Zr, et X les halogènes Br ou Cl. En particulier, nous avons introduit l'atome de francium au site A du réseau pérovskite afin d'étudier l'influence de cet élément radioactif lourd, rare dans la nature, sur le comportement et les propriétés du matériau. L'emploi de métaux B aux rayons ioniques distincts (Pb et Zr) permet d'analyser l'impact de la variation de taille ionique sur la stabilité structurale et les propriétés électroniques des composés.

Pour ce faire, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée afin de mener des calculs ab-initio de premier principe portant sur la structure cristalline, les propriétés élastiques, la réponse optique ainsi que la structure électronique des pérovskites  $\text{FrBX}_3$ . L'analyse structurale inclut notamment l'optimisation des paramètres du réseau et l'étude de la stabilité mécanique via les constantes élastiques. Sur le plan électronique, la caractérisation est effectuée à travers la structure de bandes et la densité d'états, permettant de comprendre la contribution des différents atomes et orbitales à la conductivité et aux propriétés optiques. Enfin, les propriétés optiques sont étudiées pour évaluer le potentiel de ces matériaux dans des applications optoélectroniques et photovoltaïques.

Cette approche complète offre une compréhension approfondie des performances physico-chimiques des pérovskites contenant des éléments lourds et radioactifs, ouvrant la voie à leur exploitation dans des domaines innovants.

### III.2 Procédures de calculs :

Les calculs relatifs aux propriétés des matériaux ont été effectués à l'aide du logiciel CASTEP [56], un programme fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les fonctionnelles d'échange-corrélation, notamment la GGA-PBE [57], ont été employées pour évaluer la bande interdite ainsi que les caractéristiques de l'énergie électronique. Les pseudo potentiels ultradoux de type Vanderbilt a été employés pour modéliser de manière efficace l'interaction entre les ions et les électrons de valence [58]. L'optimisation de la géométrie a été effectuée par le biais de l'algorithme BFGS, permettant d'atteindre des critères de convergence pour l'énergie totale, les forces, le déplacement et la contrainte, fixés à des seuils de  $5 \times 10^{-6}$  eV/atome, 0,01 eV/Å,  $5 \times 10^{-4}$  Å et 0,02 GPa, respectivement. L'échantillonnage des points k au sein de la zone de Brillouin a été effectué selon la méthode de Monkhorst-Pack, en utilisant des densités de grille de  $12 \times 12 \times 12$  pour l'optimisation structurale et de  $30 \times 30 \times 30$  pour le calcul de la densité d'états polarisée en spin (DOS). L'énergie de coupure des ondes planes a été établie à 600 eV. Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) ont été déterminées à l'aide de calculs de contrainte-déformation [59], tandis que les modules d'élasticité ont été estimés selon les méthodes de Voigt-Reuss-Hill [60-62]. Le calcul des paramètres optiques requiert l'emploi de points K répartis de manière uniforme selon une grille de  $20 \times 20 \times 20$ .

### III.3 Propriétés structurales du composé FrBX<sub>3</sub> (B=Zn, Pb et X=Cl, Br) :

Le composé examiné dans ce travail est un matériau composite pérovskite. La structure générale de la pérovskite ABX<sub>3</sub> est décrite par une maille cubique de groupe d'espace Pm3m, comme indiqué dans la littérature [63]. Dans cette structure, les ions occupent les positions cristallographiques suivantes au sein de la maille :

- Fr occupe les sommets de la maille, avec les coordonnées (0,0,0).
- B occupe le centre de la maille, situé aux coordonnées ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).
- X occupe les centres des faces de la maille, avec les coordonnées ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0), ( $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ) et (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).

La détermination des propriétés structurales du matériau étudié constitue une étape cruciale dans le cadre des calculs ab-initio, car elle permet de déterminer avec précision les

paramètres fondamentaux qui influencent les propriétés physiques ultérieures, telles que les propriétés électroniques et optiques. Pour ce faire, nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau, prises à proximité de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie totale obtenues ont ensuite été interpolées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (1944) [64], qui est une méthode standard pour déterminer les propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux sous pression. L'équation d'état utilisée est la suivante :

$$E(v) = E_0 + \frac{B}{B+1} \left[ v \left( \frac{V_0^B}{V^B} \right) - v_0 \right] + \frac{B}{6} (V - V_0)$$

Où

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

$E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie et le volume à l'état fondamental,  $B$  est le module de compressibilité à l'équilibre, et  $B'$  sa dérivée par rapport à la pression

Nous avons ensuite calculé la variation de l'énergie totale  $E$  (eV) en fonction du volume, en utilisant l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation). Les résultats sont représentés dans la figure ci-dessous (Figure 7). D'après le tableau 1, le paramètre de maille est plus grand pour les pérovskites à base de plomb que pour celles à base de zinc, et pour les pérovskites de brome par rapport à celles de chlore.

Le module de compressibilité mesure la résistance du matériau à une compression isotrope. Il est crucial pour comprendre comment le matériau se déforme sous pression.

Ce paramètre donne des informations sur la rigidité du matériau. Un module de compressibilité élevé indique une grande résistance à la compression. Comparer  $B$  pour les différentes compositions  $FrBX_3$  pourrait mettre en évidence les effets des différents éléments  $B$  (Pb et Zr) et  $X$  (Br et Cl) sur la rigidité du réseau cristallin. D'après la table III.1, Le module de compressibilité suit l'ordre suivant :  $B_{FrZnCl_3} > B_{FrZnBr_3} > B_{FrPbCl_3} > B_{FrPbBr_3}$ .

Les énergies de formation [65] sont calculées à partir de l'énergie totale d'équilibre :  $E_{\text{Formation}}$  et des énergies totales d'équilibre par atome selon l'équation suivante :

$$\Delta H_f(\text{FrBX}_3) = \frac{[E_{\text{tot.}(\text{FrBX}_3)} - E_{\text{Fr}} - E_{\text{B}} - 3E_{\text{X}}]}{5}$$

Les valeurs négatives de ces énergies indiquent la stabilité des alliages  $\text{FrBX}_3$ , suggérant leur faisabilité pour la synthèse expérimentale. Ces calculs fournissent des informations essentielles sur la stabilité physicochimique de ces composés, étayant leur potentiel d'applications pratiques dans divers domaines technologiques.

### III.3.1 Facteur de stabilité des pérovskites :

Les facteurs de stabilité des pérovskites, en particulier des pérovskites halogénées, sont des éléments essentiels pour évaluer leur capacité à maintenir leurs propriétés structurales, chimiques et optoélectroniques sous différentes conditions environnementales. La stabilité joue un rôle crucial, notamment pour les applications qui nécessitent une performance durable, telles que les cellules solaires, les LED et d'autres dispositifs optoélectroniques. En effet, une stabilité élevée garantit non seulement l'efficacité du matériau, mais aussi sa longévité dans des environnements variés, ce qui est primordial pour la fiabilité des technologies modernes.

Afin d'évaluer cette stabilité, nous avons déterminé les longueurs de liaison anion-cation des pérovskites existantes en utilisant l'équation suivante [66] :

$$t = \frac{L_{A-X}}{\sqrt{2} L_{B-X}}$$

De plus, nous avons calculé deux facteurs de stabilité supplémentaires : le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t_G$ ) et le facteur octaédrique ( $\mu$ ). Ces facteurs fournissent des informations clés sur l'équilibre ionique et la géométrie du réseau cristallin. Les expressions de ces facteurs sont données par les équations suivantes [67,68] :

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad \mu = \frac{r_B}{r_X}$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  représentent respectivement les rayons ioniques des ions des sites A, B et X.

Ces paramètres permettent de mieux comprendre les interactions entre les cations et les anions dans les pérovskites halogénées, influençant ainsi leur stabilité et leur comportement dans des applications pratiques. L'étude de ces facteurs est donc fondamentale pour

concevoir des matériaux pérovskites plus performants et plus stables dans des conditions réelles.

Lorsque le facteur de tolérance  $t$  est égal à 1, une structure cubique parfaite est formée, ce qui se produit lorsque la taille du cation A est supérieure à celle du cation B. Afin de garantir la formation de structures pérovskites stables, le facteur de tolérance doit se situer entre 0,8 et 1,0. Si  $t$  est supérieur à 1,0 ou inférieur à 0,8, des structures alternatives peuvent apparaître, en raison de l'incapacité du cation A à s'insérer correctement dans l'octaèdre  $BX_6$  lorsque sa taille est trop grande ou trop petite [69].

Les valeurs obtenues pour le facteur de tolérance sont présentées dans le tableau 2. Il est évident à partir de ce tableau que les facteurs de tolérance sont très proches de 1,00, ce qui suggère fortement la formation d'une structure pérovskite cubique stable. Cela renforce la stabilité de la structure cristalline étudiée et confirme l'adéquation des cations pour former un réseau optimal.

Concernant les pérovskites halogénures stables, elles doivent respecter des plages spécifiques pour le facteur octaédrique ( $\mu$ ) :  $0,377 < \mu < 0,895$  [70]. Ces valeurs limites indiquent des distorsions structurelles minimales et maximales. Dans cette étude, le facteur octaédrique pour  $FrZnCl_3$  est de 0,409, pour  $FrZnBr_3$  il est de 0,378, pour  $FrPbCl_3$  il est de 0,428, et pour  $FrPbBr_3$  il est de 0,395, comme illustré dans le tableau 2. Ces valeurs montrent que les pérovskites analysées respectent les critères de stabilité structurelle en termes de distorsion octaédrique.

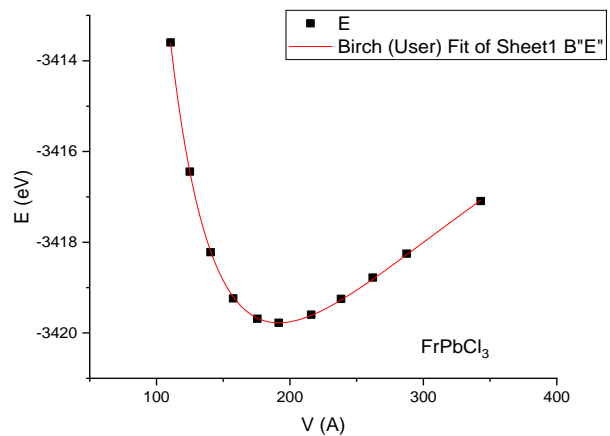
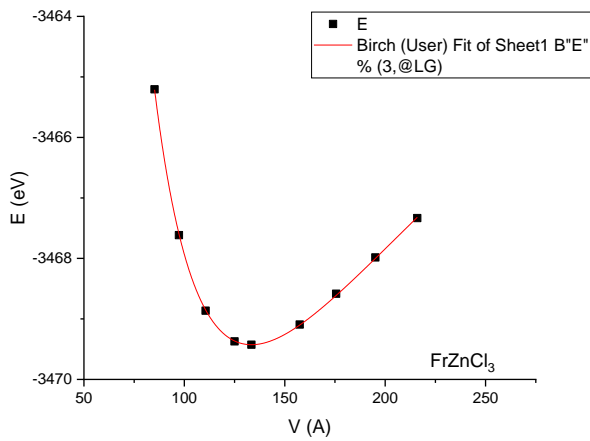
Alloys	A0(Å)	V0(Å <sup>3</sup> )	B0(GPa)	B'	E <sub>min</sub> (eV)	E <sub>for</sub> (Ev/atom)
<b>FrZnCl<sub>3</sub></b>	<b>5.111</b>	<b>133.420</b>	<b>32.97</b>	<b>4.70</b>	<b>-3469.43</b>	<b>-2.95</b>
	<b>5.10</b>	<b>132.76</b>			<b>3469.44</b>	
<b>FrZnBr<sub>3</sub></b>	<b>5.395</b>	<b>157.00</b>	<b>27.1364</b>	<b>5.03567</b>	<b>-3341.19</b>	<b>-2.59</b>
<b>FrPbCl<sub>3</sub></b>	<b>5.765</b>	<b>191.637</b>	<b>21.096</b>	<b>4.497</b>	<b>-3419.78</b>	<b>-3.49</b>
<b>FrPbBr<sub>3</sub></b>	<b>6.015</b>	<b>217.578</b>	<b>18.24</b>	<b>4.64</b>	<b>-3291.68</b>	<b>-3.16</b>
	<b>6.01458</b>					

Tableau 1 Propriétés structurales du composé FrBX<sub>3</sub>

Constante de maille à l'équilibre calculé ( $a_0$  (Å)), volume ( $V_0$  (Å<sup>3</sup>)), module de compressibilité ( $B$  (GPa)), dérivée en pression ( $B'$ ), énergie de cohésion ( $E_{coh}$ ) et énergie de formation ( $E_{For}$ ) pour  $FrBX_3$  (où  $B = Pb, Zr$  et  $X = Br, Cl$ )

Alloys	Goldchmidt tolérance factor	Octahedral factor ( $\mu$ )	Ionic radii(Å)	Tolérance factor(t)	Bond lenght(A°)
FrZnCl <sub>3</sub>	0.987	0.428	Fr <sup>+</sup> =1.80 Pb <sup>2+</sup> =0.775 Cl <sup>-</sup> =1.81	0.99	LFr-Cl=4.077 LPb-Cl=2.883
FrZnBr <sub>3</sub>	0.972	0.395	Fr <sup>+</sup> =1.80 Pb <sup>2+</sup> =0.775 Cl <sup>-</sup> =1.96	0.99	LFr-Br=4.253 LPb-Br=3.007
FrPbCl <sub>3</sub>	1.001	0.409	Fr <sup>+</sup> =1.80 Pb <sup>2+</sup> =0.74 Cl <sup>-</sup> =1.81	1	LFr-Cl=3.613 LZn-Cl=2.555
FrPbBr <sub>3</sub>	0.985	0.378	Fr <sup>+</sup> =1.80 Pb <sup>2+</sup> =0.74 Cl <sup>-</sup> =1.96	1	LFr-Br=3.815 LZb-Br=2.697

Tableau 2 Paramètres conditionnels de stabilité structurale cristalline pour le composé  $FrBX_3$  ( $B=Zr, Pb$  et  $X=Cl, Br$ )



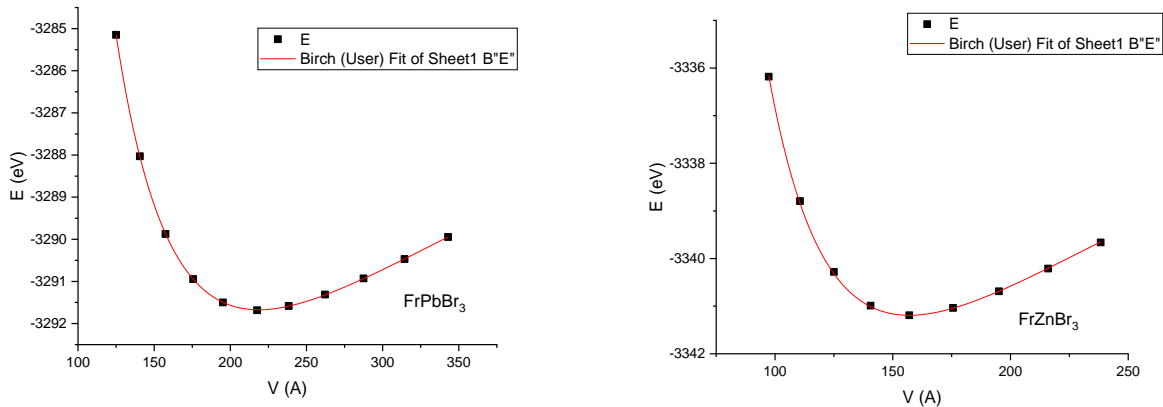


Figure 7 Energie totale par rapport au volume de la cellule unitaire de  $FrBX_3$

### III.4 Propriétés élastiques :

Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  associées à une pérovskite cubique revêtent une importance capitale pour l'évaluation des propriétés mécaniques de ce matériau. Ces constantes, susceptibles d'être déterminées à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), facilitent l'évaluation de la résistance aux déformations ainsi que de la stabilité du réseau cristallin. Elles revêtent une importance capitale pour anticiper les comportements mécaniques et thermodynamiques des pérovskites, en particulier dans des domaines d'application tels que les cellules solaires, les capteurs, ainsi que d'autres dispositifs optoélectroniques.

#### Les constantes élastiques associées à une pérovskite cubique (Tableau III.3) :

$C_{11}$  : Cette constante est associée à la résistance du matériau face à une déformation uniaxiale. Elle illustre l'élasticité du réseau lorsqu'une contrainte est appliquée dans une direction spécifique. On observe pour notre composé une légère augmentation de  $FrZnBr_3$

(41.08) à  $\text{FrPbBr}_3$  (46.26), indiquant une meilleure résistance axiale pour les composés au plomb.

$C_{12}$  : Cette constante définit la façon dont les contraintes exercées dans une direction influencent la déformation dans la direction perpendiculaire. Elle évalue l'interaction entre les orientations cristallines au sein d'une structure cubique. Il est observé que les composés  $\text{FrZnCl}_3$  et  $\text{FrZnBr}_3$  présentent des valeurs de  $C_{12}$  beaucoup plus élevées (22,05 et 21,13 respectivement) comparées à  $\text{FrPbCl}_3$  (7,59) et  $\text{FrPbBr}_3$  (12,02). Cette différence suggère une réduction significative de la compressibilité latérale dans les composés à base de plomb, indiquant que le plomb entraîne une rigidité accrue du réseau cristallin par rapport au zinc.

$C_{44}$  : Cette constante évalue la résistance du matériau face aux déformations de cisaillement. Elle revêt une importance capitale pour évaluer la rigidité du matériau lors de l'application d'une contrainte tangente. Pour nos composés, on constate une diminution drastique de la constante de cisaillement, passant de  $\text{FrZnCl}_3$  (19,30) à  $\text{FrPbBr}_3$  (4,12), ce qui indique une perte significative de rigidité au cisaillement dans les composés contenant du plomb.

#### III.4.1 Condition de stabilité de Born :

La condition de stabilité de Born établit des exigences relatives aux constantes élastiques afin d'assurer la stabilité dynamique du cristal. Cette condition se manifeste par un ensemble de relations entre les constantes élastiques, et elle doit impérativement être respectée afin de garantir la stabilité du réseau cristallin lors des déformations. Pour une pérovskite de structure cubique, la condition de stabilité selon Born nécessite que les relations suivantes soient respectées [71] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 ; (C_{11} + 2 C_{12}) > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

Les relations entre ces constantes élastiques sont utilisées pour calculer d'autres propriétés mécaniques importantes, comme le module de Young (E), le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), coefficient de Poisson, la température de Debye et la constante d'anisotropie. Les relations spécifiques sont les suivantes :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (4)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (5)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (6)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (8)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (10)$$

Les valeurs du module de compressibilité obtenues de  $C_{ij}$  correspondent exactement à celles trouvées en utilisant des équations d'état (E-V). Le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) aide à comprendre les forces entre les atomes dans un matériau solide. Par exemple, FrPbX3 a un  $\sigma$  d'environ 0,31, ce qui indique qu'il a des liaisons métalliques. En revanche, FrZnX3 a un  $\sigma$  d'environ 0,28, ce qui montre qu'il a des liaisons ioniques. Le rapport de Pugh (B/G) aide à différencier les matériaux fragiles (quand B/G est moins de 1,75) des matériaux ductiles (quand B/G est plus que 1,75). C'est un bon indicateur des caractéristiques mécaniques. Pour tous les composés, le rapport de Pugh est calculé jusqu'à 1,75. Ces valeurs montrent que les deux matériaux sont ductiles, car elles sont supérieures à 1,75. La température de Debye ( $\Theta_D$ ) est liée aux propriétés thermiques et élastiques des matériaux. Pour FrZnCl3, elle est de 188,31 K, pour FrZnBr3, elle est de 167,25 K, pour FrPbCl3, elle est de 131,95 K et pour FrPbBr3, elle est de 110,34 K. Ce paramètre donne des informations sur la conductivité thermique, la capacité thermique et la vitesse du son des matériaux, ainsi que d'autres caractéristiques. En outre, le fait que le coefficient d'anisotropie soit différent de 1 montre que FrB (Pb, Zn) X (Br, Cl) a une élasticité inégale. Cela veut dire que les proprié-

tés mécaniques changent selon la direction dans le cristal, montrant que leur comportement élastique est anisotrope.

Paramètres	FrZnCl <sub>3</sub>	FrZnBr <sub>3</sub>	FrPbCl <sub>3</sub>	FrPbBr <sub>3</sub>
C <sub>11</sub>	40.683	41.08	45.64	46.26
C <sub>12</sub>	22.05	21.13	7.59	12.02
C <sub>44</sub>	19.30	18.27	5.24	4.12
B	28.26	27.78	20.27078	23.43
G	14.41	14.33	9.07	7.62
B/G	1.96	1.93	2.23	3.07
E	36.94	36.68	23.68	20.62
σ	0.28	0.28	0.30	0.35
Θ <sub>D</sub>	188.31	167.25	131.95	110.34
A	2.07	1.83	0.27	0.24

Tableau 3 les constantes élastiques des composés FrBX<sub>3</sub> ou (B= Pb, Zn) et (X = Br, Cl)

### III.5 Propriétés électroniques FrBX<sub>3</sub> (B=Zn, Pb et X=Cl, Br) :

Les propriétés électroniques d'un solide s'intéressent à l'étude de la structure de bandes électroniques et de la densité d'états DOS afin de déterminer la nature électronique du matériau, à savoir métallique, semi-conducteur, isolant ainsi que le type des liaisons formé entre les différents éléments de ce solide, énergie de gap et distribution des charges.

#### III.5.1 La structure des bandes :

La structure des bandes du composé FrBX<sub>3</sub> a été calculée à l'aide de la méthode DFT, en utilisant l'approximation GGA-PBE dans la zone de Brillouin, selon les points de haute

symétrie  $R-\Gamma-X-M-\Gamma$ . Les résultats sont présentés dans la figure 8, où le niveau de Fermi est également représenté.

En fonction de la répartition des bandes d'énergie, on peut distinguer différents comportements des matériaux :

**1. Isolant :** Un isolant a une bande d'énergie complètement remplie (bande de valence) et une bande d'énergie complètement vide (bande de conduction) séparées par une large bande interdite. Les électrons ne peuvent pas se déplacer facilement dans la bande de conduction, ce qui rend l'isolant un mauvais conducteur d'électricité.

**2. Semi-conducteur :** Un semi-conducteur possède une bande d'énergie partiellement remplie (bande de valence) et une bande d'énergie partiellement vide (bande de conduction) séparées par une bande interdite plus étroite que celle d'un isolant. La conductivité électrique du semi-conducteur peut être modifiée en ajoutant des impuretés ou en appliquant un champ électrique.

**3. Conducteur :** Un conducteur a une bande de valence partiellement remplie et une bande de conduction partiellement remplie ou partiellement vide qui se chevauchent. Les électrons peuvent se déplacer facilement entre les deux bandes, permettant une bonne conductivité électrique.

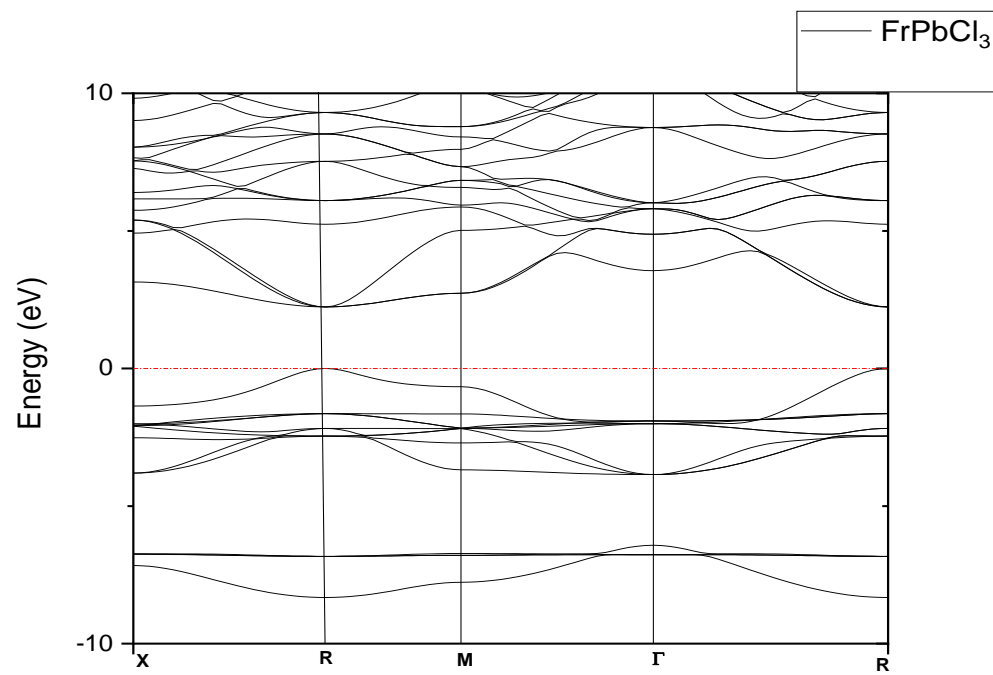
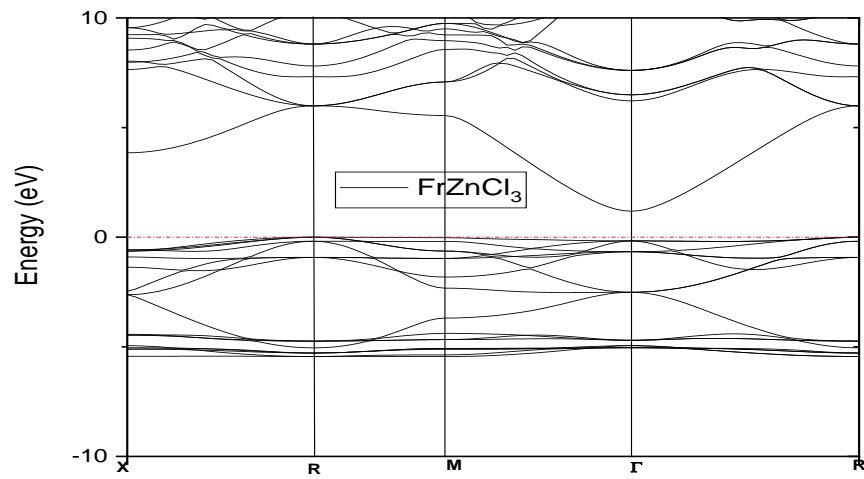
Si le composé est un semi-conducteur, il existe deux types de gap :

- **Gap direct :**

Dans un gap direct, le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur  $K$  que le maximum de la bande de valence. Cela permet un passage direct des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, facilitant la conduction électrique.

- **Gap indirect :**

Dans un gap indirect, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent dans des points différents de l'espace réciproque. Ce type de gap est souvent associé à des transitions électroniques moins efficaces, car il nécessite une interaction avec des phonons pour faciliter le déplacement des électrons.



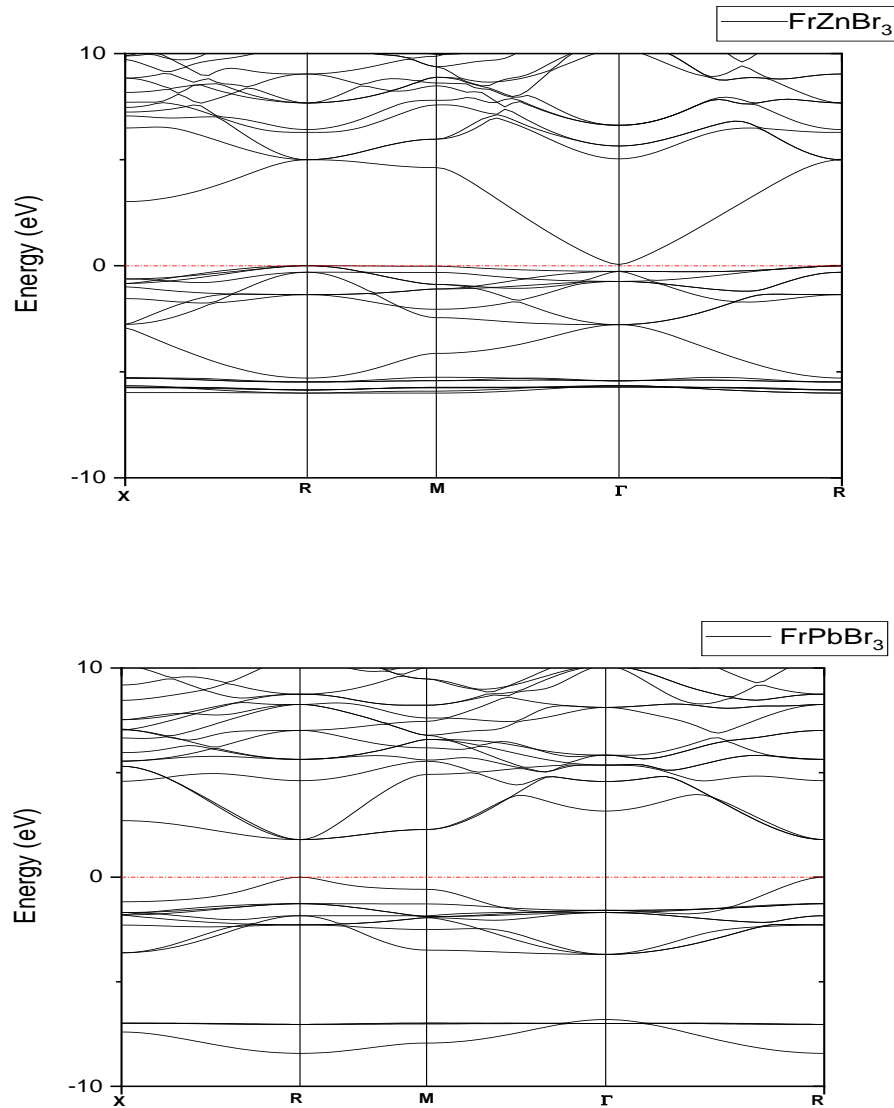


Figure 8 Structure de bande de  $\text{FrBX}_3$  ( $B = \text{Zn, Pb}$  et  $X = \text{Br, Cl}$ ) à leur réseau d'équilibre.

Nous pouvons remarquer sur la Fig. 8, que toutes les Pérovskites étudiées ont un comportement semi-conducteur puisqu'elles présentent une bande interdite, et leurs valeurs sont listées dans le Tableau 4. Le niveau d'énergie de Fermi est à 0 eV. Le point le plus élevé de la bande de valence est situé au point R et le point le plus bas de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$ , Pour  $\text{FrZnX}_3$ . Pour  $\text{FrPbX}_3$ , le point le plus élevé de la bande de valence est situé au point R et le point le plus bas de la bande de conduction est situé au point R. Les valeurs de bande interdite obtenues à pression nulle sont respectivement de

2,237 eV pour FrPbCl<sub>3</sub>, 1,795 eV pour FrPbBr<sub>3</sub>, 1,185 eV pour FrZnCl<sub>3</sub> et 0,057 eV pour FrZnBr<sub>3</sub>.

La valeur de l'énergie de la bande interdite électronique diminue lorsque nous avons remplacé Zn par Pb sur le site B pour le même atome d'halogène. Lorsque nous changeons l'atome d'halogène dans le site X de Cl à Br, une diminution de la bande interdite avec des atomes d'halogène plus gros est observée.

### III.5.2 La densité d'état :

L'analyse des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) est essentielle pour comprendre l'origine des propriétés physiques des matériaux. La densité d'états totale (TDOS) décrit la distribution de tous les états électroniques disponibles dans le matériau, sans tenir compte de la contribution spécifique des différents types d'orbitales atomiques ou des régions du matériau. En revanche, la densité d'états partielle (PDOS) permet de décomposer cette densité en fonction des contributions des orbitales atomiques des différents éléments chimiques, offrant ainsi une analyse plus fine des contributions spécifiques aux états proches du niveau de Fermi. Cette distinction entre TDOS et PDOS est cruciale pour une compréhension approfondie de la structure électronique et de la manière dont elle influence les propriétés physiques du matériau, telles que la conductivité et les comportements optiques.

La figure 9 présente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des pérovskites FrBX<sub>3</sub>, où B = Pb, Zr et X = Br, Cl, déterminées par la méthode PBE-GGA sur une plage d'énergie de -10 à 10 eV. Le domaine d'énergie est divisé en deux parties : la bande de valence de -10 à 0 eV et la bande de conduction de 0 à 10 eV. La ligne verticale en pointillés à 0 eV désigne le niveau de Fermi (EF). Cette figure montre clairement l'existence d'une bande interdite entourant le niveau de Fermi dans le TDOS, confirmant le comportement du semi-conducteur observé dans le diagramme de structure de bande. Pour tous les composés, l'état X (Cl et Br) -p contribue le plus à la bande de valence, tandis que les états Pb-p pour FrPbCl<sub>3</sub> et FrPbBr<sub>3</sub> et les états Zn-p et Zn-s pour FrZnCl<sub>3</sub> et FrZnBr<sub>3</sub> contribuent le plus aux états de la bande de conduction. L'atome X contribue le plus au niveau de Fermi. L'atome A (Fr) participe légèrement et l'atome B (Pb, Zn) contribue peu. Pour les deux composés FrPbCl<sub>3</sub> et FrPbBr<sub>3</sub>, la portion de la bande de conduction, comprise entre 0 et 5 eV, résulte de l'hybridation des états Pb-p. Cette hybridation CLP et Pb-p suggère une contribution des liaisons covalentes. Pour les deux composés FrZnCl<sub>3</sub> et

FrZnBr<sub>3</sub>, la portion de la bande de conduction, comprise entre 0 et 5 eV, résulte de l'hybridation des états Zn-s avec certains électrons Zn-p et X (Cl, Br) -p. Le caractère semi-conducteur de type n des pérovskites étudiées est prédit par leurs niveaux de Fermi, plus proches du maximum de la bande de valence que du minimum de la bande de conduction.

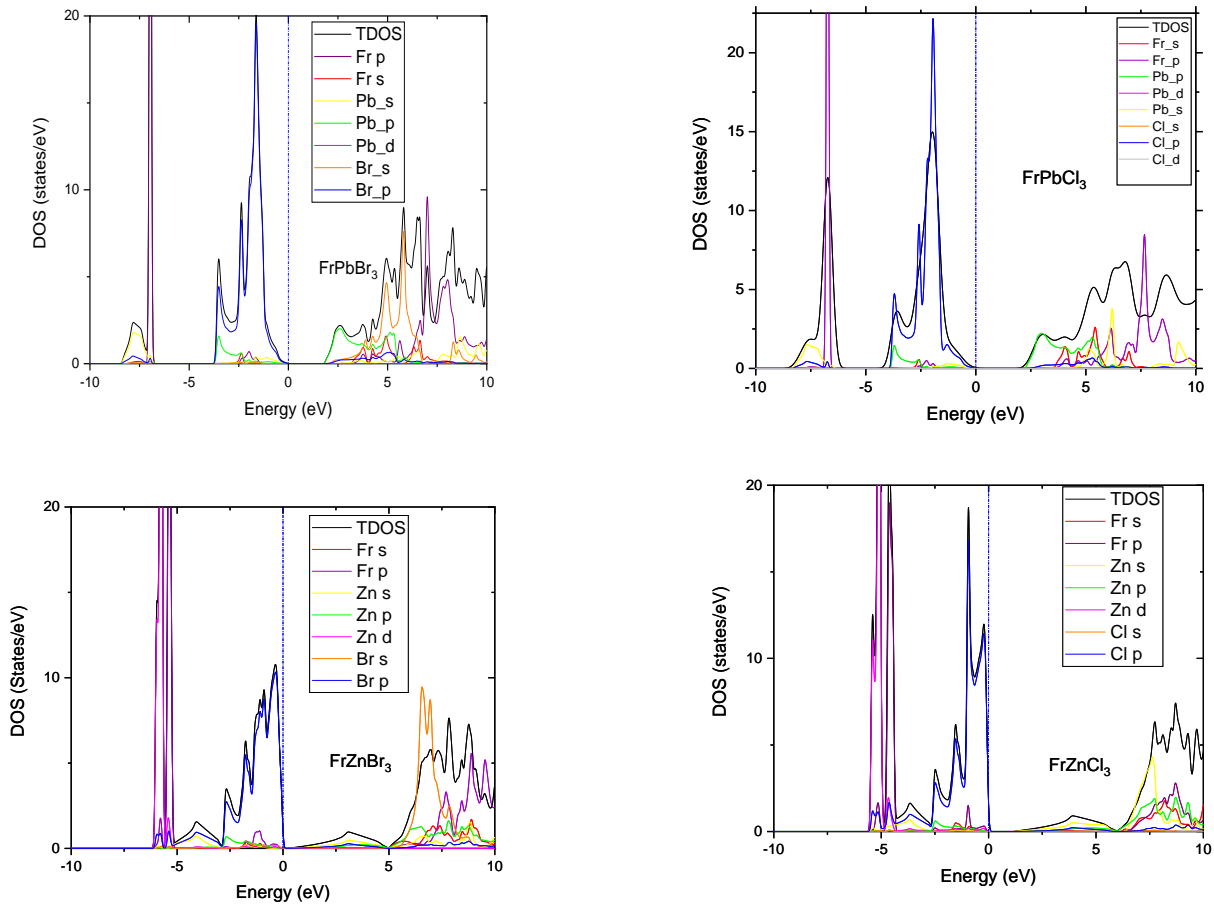


Figure 9 La densité d'états totale et partielle du  $\text{FrBX}_3$  ( $B = \text{Zn, Pb}$  et  $X = \text{Br, Cl}$ ) calculée par GGA.

### III.6 Propriétés Optiques :

Selon l'analyse des propriétés électroniques et de la structure de bande, le composé  $\text{FrBX}_3$  est un semi-conducteur. Ce composé constitue donc un bon candidat pour des applications en optoélectronique.

L'étude des propriétés optiques des solides s'est révélée être un outil puissant pour mieux comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Dans cette partie, nous étudions les propriétés optiques du composé  $\text{FrBX}_3$ , qui présente un comportement de semi-conducteur à gap indirect et direct, en utilisant uniquement l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation).

### III.6.1 La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique notée  $\epsilon(\omega)$ , qui englobe tous les effets induits par les interactions lumière-matière, peut être divisée en une composante réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et une composante imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  [66], selon la relation suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme [72] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} |^2 \rangle \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega)$$

Où  $e$  est la charge de l'électron et  $\omega$  est la fréquence des photons incidents,  $\Omega$  est le volume du cristal et  $\vec{r}$  est le vecteur de position,  $\vec{u}$  est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente,  $\psi_k^c$  et  $\psi_k^v$  sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement. La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [73-74] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Où  $P$  implique la valeur principale de l'intégrale.

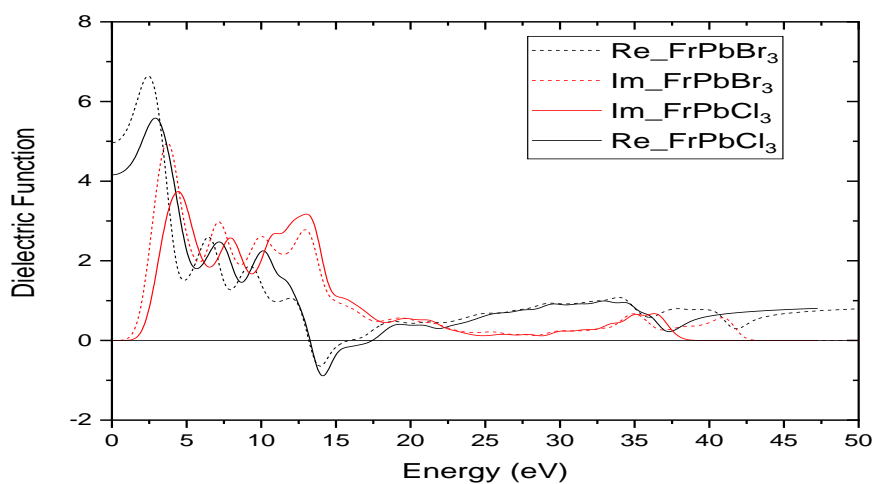
La Figure III.4.a présente les courbes des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour le composé étudié. La quantité la plus significative dans la partie réelle,  $\epsilon_1(\omega)$ , est sa limite à fréquence nulle,  $\epsilon_1(0)$ , appelée constante diélectrique statique. Cette constante dépend fortement de la largeur de la bande interdite (gap) et est inversement proportionnelle à l'énergie de ce gap, Eg, conformément au modèle de Penn [75].

Les constantes diélectriques statiques réelles calculées  $\epsilon_1(0)$  pour FrPbCl<sub>3</sub>, FrPbBr<sub>3</sub>, FrZnCl<sub>3</sub> et FrZnBr<sub>3</sub> sont respectivement de 4,16, 4,96, 4,29 et 6,63. On observe une augmentation de ce paramètre lorsque le chlore (Cl) est remplacé par le brome (Br) dans les deux familles de composés. Ce comportement est cohérent avec le modèle de Penn, qui établit que la largeur de la bande interdite est inversement proportionnelle à  $\epsilon_1(0)$  [75].

L'apparition de valeurs négatives de  $\epsilon_1$  dans la gamme d'énergies des photons élevées (plus précisément lorsque  $\omega > 13,23$  eV pour FrPbX<sub>3</sub> et  $\omega > 12,60$  eV pour FrZnX<sub>3</sub>) est

responsable de l'atténuation de la propagation de la lumière, principalement due aux oscillations plasmoniques. Cela indique que, dans cette plage d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ces composés (voir figure 10) [72]. Par conséquent, notre matériau adopte un comportement métallique dans cette région et pourrait être la partie imaginaire de la fonction diélectrique traduit l'absorption du matériau lors de son interaction avec une onde électromagnétique, c'est-à-dire l'étendue de l'interaction du matériau avec les ondes électromagnétiques à différentes fréquences. Plus précisément, la partie imaginaire  $\epsilon_2$  présente des pics d'absorption significatifs dans la gamme d'énergie comprise entre 2 et 10 eV.

Le composé  $\text{FrPbBr}_3$  montre une intensité d'absorption légèrement plus élevée dans la région des basses énergies, suggérant une meilleure absorption dans la gamme visible à ultraviolet (UV). Ce comportement suggère que  $\text{FrPbBr}_3$  est plus adapté aux applications optoélectroniques nécessitant une absorption efficace de la lumière visible, comparativement à  $\text{FrPbCl}_3$  exploité pour la protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.



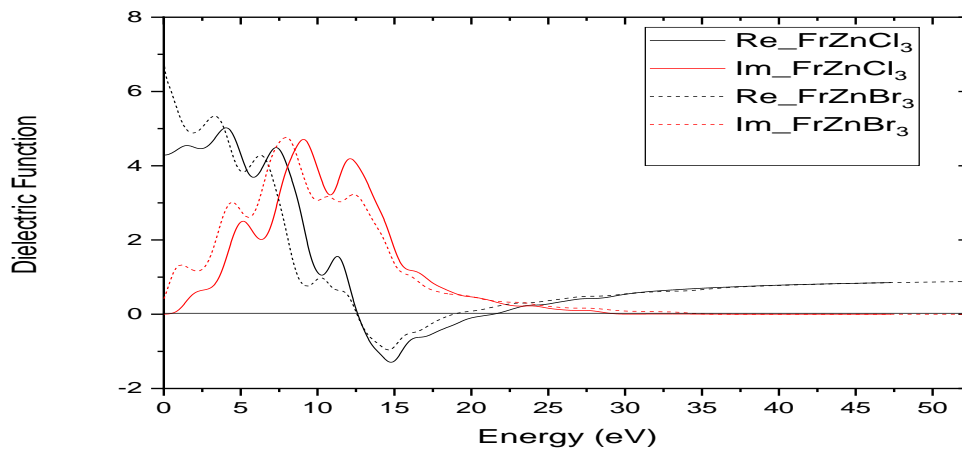


Figure 10 Fonction diélectrique

$\epsilon_1$  la partie réelle et  $\epsilon_2$  la partie Imaginaire

### III.6.2 Le Coefficient d'absorption et la conductivité optique :

#### III.6.2.1 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ :

Le coefficient d'absorption inter bandes  $\alpha(\omega)$  décrit la portion de l'énergie absorbée par une unité de longueur du matériau solide. Il se base sur la fonction diélectrique complexe, formulée comme suit :

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left\{ \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\epsilon_1(\omega^2) + \epsilon_2(\omega^2)} - \epsilon_1(\omega) \right] \right\}^{1/2}$$

La figure 11 présente le spectre du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  calculé avec l'approximation GGA, qui montre une absorption optique satisfaisante. Pour les deux graphiques, l'absorption est quasiment nulle ou très faible à 0 eV, puis elle commence à augmenter rapidement dès environ 2 à 3 eV. Ensuite, l'absorption monte progressivement pour atteindre plusieurs pics dans la gamme énergétique allant de 5 à 20 eV.

➤ Pour **FrZnCl<sub>3</sub>** et **FrZnBr<sub>3</sub>** :

- FrZnCl<sub>3</sub> (courbe noire) montre globalement des pics plus intenses que FrZnBr<sub>3</sub> (courbe rouge), surtout dans la région entre 10 et 20 eV.
- FrZnBr<sub>3</sub> a une absorption plus faible, ce qui pourrait indiquer une moindre interaction avec la lumière ou une structure électronique légèrement différente influencée par le type d'halogène (Br vs Cl).

➤ Pour **FrPbCl<sub>3</sub>** et **FrPbBr<sub>3</sub>** :

- Les pics d'absorption sont également proches, mais certains pics sont plus intenses pour FrPbCl<sub>3</sub> (noir), notamment vers 10-20 eV.
- La région d'absorption s'étend plus haut en énergie que dans FrZnX<sub>3</sub>, avec des pics significatifs même au-delà de 30 eV, ce qui indique des transitions électroniques plus complexes ou plus nombreuses.

**Effet des halogènes (Cl et Br) :**

- Dans les deux cas, les différences d'intensité et de position des pics d'absorption peuvent être dues aux propriétés électroniques différentes des ions Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>.

La région 10-20 eV semble être la zone de forte absorption pour tous les composés, indiquant des transitions électroniques majeures. Dans le cas des composés avec Pb, on observe une deuxième zone d'absorption significative entre 30 et 45 eV, suggérant des transitions électroniques à plus haute énergie non présente dans le cas des complexes Zn.

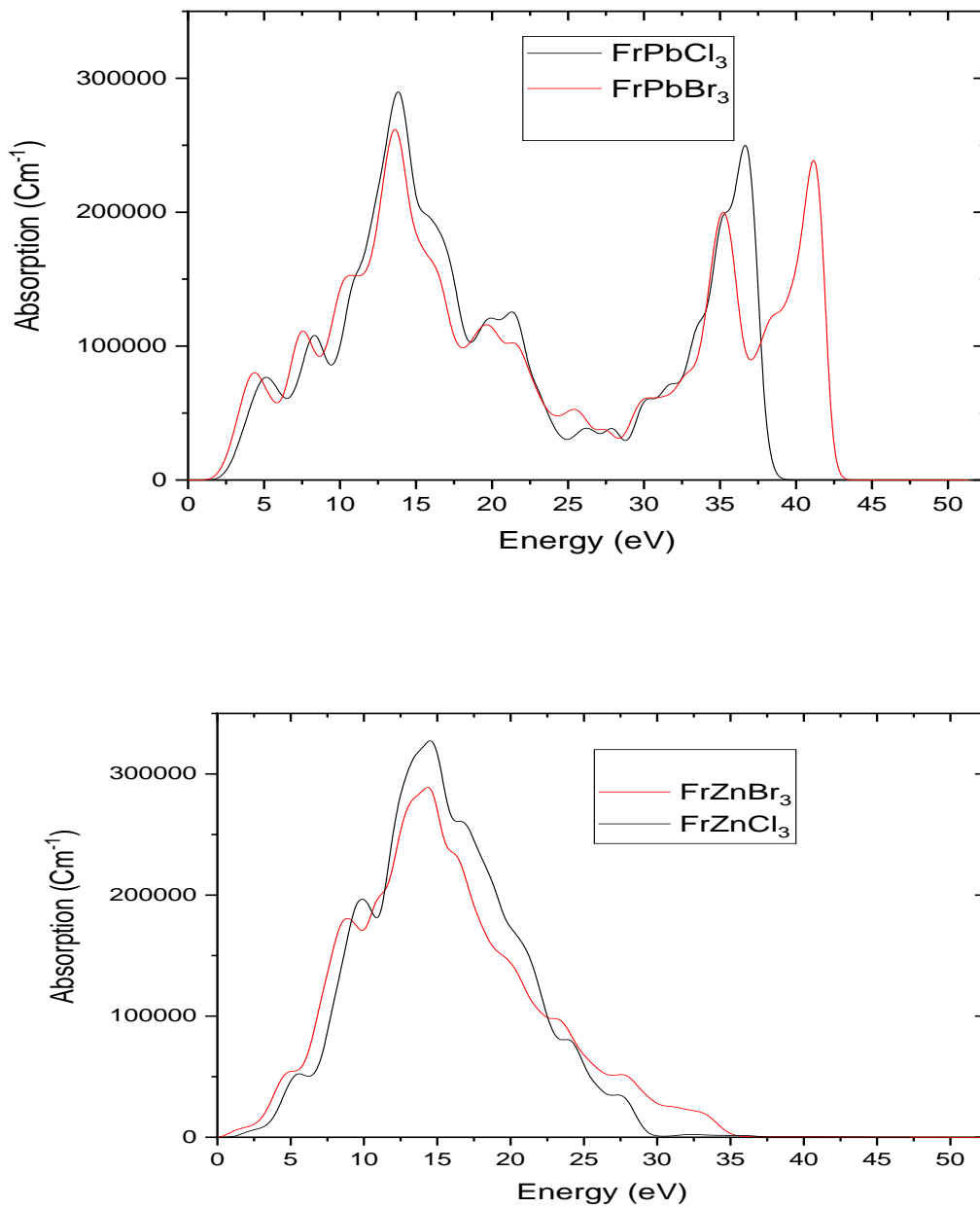


Figure 11 absorption de FrPbCl<sub>3</sub> et FrPbBr<sub>3</sub> par méthode de GGA-PBE

### III.6.2.2 La conductivité optique :

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$  relie le champ électrique oscillant ( $\omega$ ) à la densité de courant  $j(\omega)$  selon la relation suivante [76] :

$$j(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega)$$

Cette conductivité optique peut être convertie en conductivité électrique. Elle est directement liée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, tandis que sa partie réelle peut être calculée à partir de cette dernière par la relation suivante [77] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{2\pi} \varepsilon_2$$

Les figures 12 présentent les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique des composés  $\text{FrPbCl}_3$ ,  $\text{FrPbBr}_3$ ,  $\text{FrZnCl}_3$  et  $\text{FrZnBr}_3$  en fonction de l'énergie des photons. Ces courbes fournissent des informations cruciales sur les transitions électroniques et la dynamique des porteurs de charge au sein des matériaux étudiés.

Sur la figure gauche, qui illustre  $\text{FrPbCl}_3$  et  $\text{FrPbBr}_3$ , la partie réelle de la conductivité (Re) présente des pics distincts autour de 12-15 eV et 35-40 eV, indiquant de fortes transitions électroniques interbandes.  $\text{FrPbCl}_3$  présente des pics de conductivité plus élevés que  $\text{FrPbBr}_3$ , suggérant un transport de porteurs plus efficace et une densité d'états plus élevée près de la bande de conduction. La partie imaginaire (Im), représentant la dissipation d'énergie au sein du matériau, suit des tendances similaires avec des pics importants aux énergies correspondantes, reflétant une absorption élevée dans ces régions. La figure à droite illustre la conductivité optique de  $\text{FrZnCl}_3$  et  $\text{FrZnBr}_3$ . Les deux composés présentent des pics de conductivité notables entre 10 et 20 eV,  $\text{FrZnCl}_3$  présentant des valeurs de conductivité réelle légèrement supérieures. La partie imaginaire suit une tendance à la baisse au-delà de 20 eV, indiquant une absorption d'énergie réduite aux énergies photoniques plus élevées. Ces profils de conductivité sont cohérents avec les comportements d'absorption et de réflectivité évoqués précédemment, confirmant le potentiel de ces matériaux pour les applications optoélectroniques.

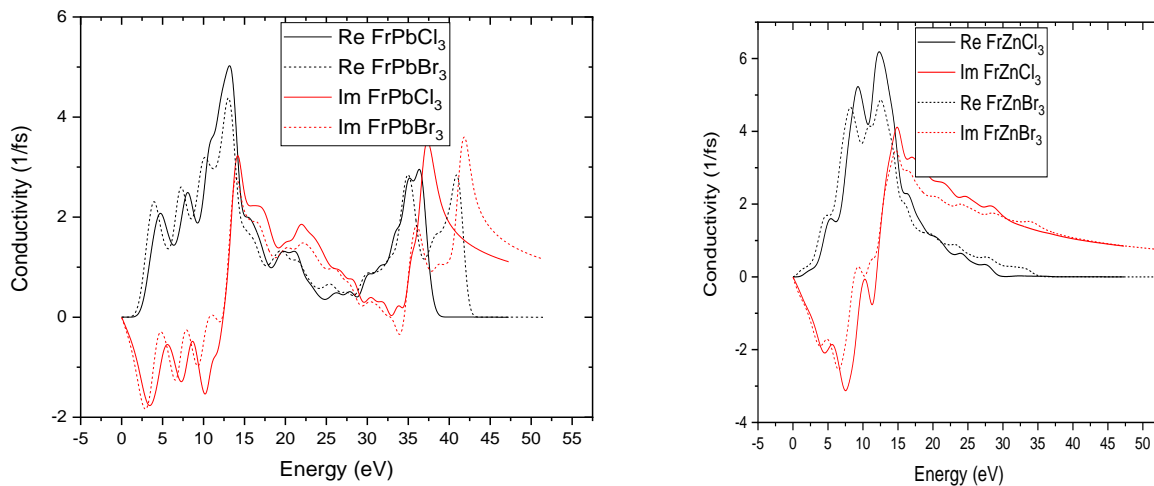


Figure 12 la conductivité de  $\text{FrZnBr}_3$  et  $\text{FrZnCl}_3$  par méthode de GGA-PBE

### III.6.3 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie sont représentés sur la figure III.4.d dans une gamme d'énergie [0 – 50 eV].

L'indice de réfraction complexe s'écrit comme suit :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i k(\omega)$$

$n(\omega)$  : est l'indice de réfraction.

$k(\omega)$  : est le coefficient d'extinction. Qui représente la partie imaginaire et est lié à l'absorption du matériau.

L'indice de réfraction complexe  $n$  est directement reliée à  $\epsilon$  par :

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)}$$

Le composé	FrPbCl <sub>3</sub>	FrPbBr <sub>3</sub>	FrZnCl <sub>3</sub>	FrZnBr <sub>3</sub>
$\epsilon_1(\omega)$	4,16	4,96	4,29	6,63
$n(\omega)$	2,04	2,23	2,07	2,57

Ces valeurs sont en accord avec celle extraits de la figure 13.

Sur la figure à gauche, les composés à base de FrPb présentent des indices de réfraction statiques maximaux d'environ 2,5 (FrPbCl<sub>3</sub>) et 2,3 (FrPbBr<sub>3</sub>), indiquant une forte interaction lumière-matière à faible énergie des photons. Les deux composés présentent une tendance à la baisse avec l'augmentation de l'énergie des photons, suggérant une densité optique réduite aux énergies plus élevées. Le coefficient d'extinction présente des pics importants autour de 12 eV et 35 eV, correspondant à des zones de forte absorption.

La figure à droite illustre l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des matériaux à base de FrZn. Le FrZnCl<sub>3</sub> présente un indice de réfraction statique plus élevé (~2,6) que le FrZnBr<sub>3</sub> (~2,4), ce qui indique une interaction optique initiale plus forte. Les deux composés présentent des valeurs de  $n$  décroissantes au-delà de 10 eV, le FrZnBr<sub>3</sub> diminuant plus rapidement. Les pics de coefficient d'extinction proches de 11-13 eV et 30 eV indiquent les régions d'énergie où l'absorption est la plus prononcée. L'analyse révèle que les composés à base de FrZn présentent des indices de réfraction et des coefficients d'extinction plus

élevés à plus basse énergie que les composés à base de FrPb, ce qui suggère une absorption optique et des capacités de guidage de la lumière supérieures. Ces propriétés en font des candidats potentiels pour des applications dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques, notamment les cellules solaires et les capteurs optiques.

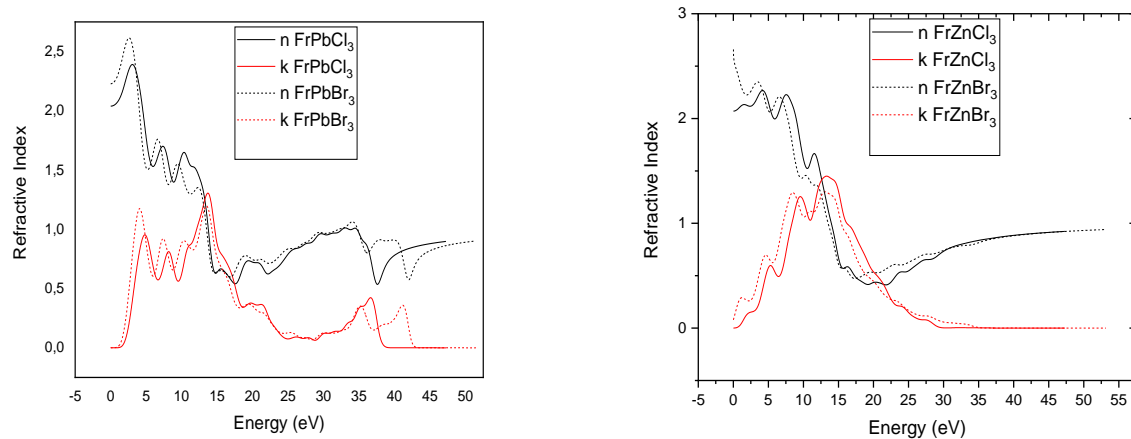


Figure 13 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour FrBX<sub>3</sub>

### III.7 Conclusion :

Dans cette étude, une analyse approfondie des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques des composés pérovskites FrBX<sub>3</sub> a été menée en utilisant la méthode **ab initio** fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation GGA-PBE.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- **Stabilité structurale :**

Tous les composés étudiés adoptent une structure cubique stable de type pérovskite. Les facteurs de tolérance et les paramètres de maille calculés confirment leur stabilité cristalline.

- **Propriétés mécaniques :**

Les composés à base de zinc, FrZnCl<sub>3</sub> et FrZnBr<sub>3</sub>, présentent une faible anisotropie et un comportement modérément ductile.

En revanche, les composés à base de plomb, FrPbCl<sub>3</sub> et FrPbBr<sub>3</sub>, se distinguent par

une meilleure ductilité, avec une anisotropie élastique marquée, particulièrement pour  $\text{FrPbBr}_3$ .

- **Propriétés électroniques:**

Tous les composés sont des semi-conducteurs. Ceux à base de zinc possèdent un gap indirect, tandis que ceux à base de plomb exhibent un gap direct.

- **Propriétés optiques:**

L'analyse optique révèle une forte absorption dans la gamme du visible, des constants diélectriques élevés et des indices de réfraction favorables. Ces caractéristiques témoignent de la capacité de ces matériaux à capter efficacement l'énergie solaire tout en minimisant les pertes optiques. Elles favorisent non seulement l'absorption lumineuse, mais aussi la génération efficace de porteurs de charge, essentielle pour des cellules solaires à haut rendement.

Par ailleurs, les paramètres optiques calculés suggèrent que ces composés sont également prometteurs pour des applications dans les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes (DEL) et d'autres dispositifs optoélectroniques au-delà des seules cellules solaires.

## Conclusion générale

Ce mémoire de master présente une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des pérovskite  $\text{FrBX}_3$  ( $\text{B}=\text{Zn}, \text{Pb}$  et  $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ ) Pour cela, nous avons choisi une méthode ab initio dite pseudo potentielle dans le cadre de la densité fonctionnelle de la densité introduite dans le programme CASTEP. Les approximations du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), Cette dernière a efficacement amélioré le calcul des propriétés électroniques. Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales à l'état d'équilibre en calculant le module de compressibilité et sa dérivée par le programme castep, on a remarqué le paramètre de maille est plus grand pour les pérovskites à base de plomb que pour celles à base de zinc, et pour les pérovskites de brome par rapport à celles de chlore. Pour la stabilité des pérovskites, les valeurs obtenues montrent que les pérovskites analysées respectent les critères de stabilité structurelle, notamment en ce qui concerne la distorsion octaédrique. Cela suggère fortement la formation d'une structure pérovskite cubique stable. Cette conformité renforce la stabilité de la structure cristalline étudiée et confirme l'adéquation des cations pour former un réseau optimal. Concernant les propriétés élastiques, et plus précisément pour les valeurs de  $C_{11}$ , on observe une légère augmentation des constantes élastiques en passant du composé  $\text{FrZnBr}_3$  à  $\text{FrPbBr}_3$ , indiquant une meilleure résistance axiale pour les composés au plomb. Il est également observé que les composés  $\text{FrZnCl}_3$  et  $\text{FrZnBr}_3$  présentent des valeurs de  $C_{12}$  beaucoup plus élevées comparées à  $\text{FrPbCl}_3$  et  $\text{FrPbBr}_3$ . Cette différence suggère une réduction significative de la compressibilité latérale dans les composés à base de plomb, indiquant que le plomb entraîne une rigidité accrue du réseau cristallin par rapport au zinc et on constate une diminution drastique de la constante de cisaillement, passant de  $\text{FrZnCl}_3$  à  $\text{FrPbBr}_3$ , ce qui indique une perte significative de rigidité au cisaillement dans les composés contenant du plomb. Pour les propriétés électronique, nous concluons que la valeur de l'énergie de la bande interdite diminue lorsque l'on remplace le Zinc (Zn) par le Plomb (Pb), tout en conservant le même atome d'halogène. Par ailleurs, lorsque nous changeons l'atome d'halogène dans le site X passant du Chlore (Cl) au Brome (Br), on observe également une diminution de la bande interdite, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la taille atomique des halogènes.

Concernant les propriétés optiques, on observe une augmentation des constantes diélectriques lorsque le chlore (Cl) est remplacé par le brome (Br) dans les deux familles de

composés. Ce comportement est cohérent avec le modèle de Penn, qui établit que la largeur de la bande interdite est inversement proportionnelle à  $\epsilon_1(0)$ . Le composé  $\text{FrPbBr}_3$  montre une intensité d'absorption légèrement plus élevée dans la région des basses énergies, suggérant une meilleure absorption dans la gamme visible à ultraviolet (UV). Ce comportement suggère que  $\text{FrPbBr}_3$  est plus adapté aux applications optoélectroniques nécessitant une absorption efficace de la lumière visible, comparativement à  $\text{FrPbCl}_3$  exploité pour la protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

## Bibliographie

- [1] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [2] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [3] Zhang, W., Eperon, G. E., & Snaith, H. J. (2016). Metal halide perovskites for energy applications. *Nature Energy*, 1, 16048. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.48>
- [4] Motta, C., El-Mellouhi, F., & Sanvito, S. (2015). Charge carrier trapping in mixed halide perovskites. *Nature Communications*, 6, 7026. <https://doi.org/10.1038/ncomms8026>
- [5] Even, J., Pedesseau, L., Jancu, J. M., & Katan, C. (2013). Importance of spin–orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(17), 2999–3005. <https://doi.org/10.1021/jz401532q>
- [6] Kumar, S., & Persson, C. (2014). Predicting band gap trends in halide perovskites using machine learning and density functional theory. *Physical Review B*, 90(4), 045207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.045207>
- [7] Abdelghani, J., Hamdani, M., & Belkhir, M. A. (2020). First-principles study of structural, electronic and optical properties of cubic perovskite CsBX<sub>3</sub> (B = Sn, Ge; X = Cl, Br, I). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 3014–3026. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01813-4>
- [8] Bhuiyan, M. M. H., Ali, M. A., & Islam, M. R. (2022). Structural, mechanical, electronic and optical properties of perovskite BaZrO<sub>3</sub>: A first-principles study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 139, 106292. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106292>
- [9] HOUARI Mohammed \_ ‘ Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d’halogènes “ Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM, 2019.
- [10] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [11] Bhalla A. S., Guo R. & Roy R. 2000 —The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology|| *Material Research Innovations* 4 3-26.

- [12] Gupta K. M., Gupta Nishu & Tiwari Ashutosh 2015 — *Advanced Electrical and Electronics Materials : Processes and Applications* | Scrivener Publishing MA USA.
- [13] Christophe Huber, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux Ferroélectriques accordable pour applications hyperfréquences, Université BORDEAUX I (2003).
- [14] Dogan Fatih et al. 2015 — *Focus on Properties and applications of perovskites* | *Science and Technology of Advanced Materials* **16** 020301.
- [15] Khoudmi Abdelkader \_ ' *Etude ab-initio des propriétés physiques des doubles pérovskites Ba<sub>2</sub>BNbO<sub>6</sub> (B : Lanthanide)* \_ ' Thèse de doctorat, UNIVERSITE DJILLALI LIABES, 2018.
- [16] Yang, W. S., et al. (2017). "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange." *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature23664>
- [17] Kim, H. S., et al. (2012). "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin-Film Photovoltaic Devices." *Nature Photonics*, 6, 751-757. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.243>
- [18] NREL (2023). "Best Research-Cell Efficiency Chart." *National Renewable Energy Laboratory*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [19] Zhou, H., et al. (2014). "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells." *Science*, 345(6196), 542-546. <https://doi.org/10.1126/science.1254057>
- [20] Cunningham Nick — *Energy costs : Renewables close in on fossil fuels, challenging on price* | **OIL PRICE.COM** <https://eu.usatoday.com/story/money/energy/2018/04/04/energycosts-renewables-close-fossil-fuels-challenging-price/485210002/>.
- [21] Rocks C. et al. 2017 — *Under standing surface chemistry during MAPbI<sub>3</sub> spray deposition and its effect on photovoltaic performance* | *Journal of Materials Chemistry C* **5** 902-916.

- [22] Ahmed M. I., Habib A. & Javaid S. S. 2015 —Perovskite Solar Cells : Potentials, Challenges, and Opportunities‖ *International Journal of Photoenergy* **2015** 592308.
- [23] T. Minemoto and M. Murata, —Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells, ‖ *Journal of applied physics*, vol. 116, no. 5, p. 054505, 2014.
- [24] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, —Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, ‖ *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [25] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, —The emergence of perovskite solar cells, ‖ *Nature photonics*, vol. 8, no. 7, p. 506, 2014.
- [26] Wang Q. et al. 2019 —Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells” *Energy & Environmental Science* **12**, 865-886.
- [27] Zhou H. et al. 2014 — Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells‖ *Science* 345 (6196) 542-546.  
<https://doi.org/10.1126/science.1254057>
- [28] Yang, W. S., et al. (2017). "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange." *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature23664>
- [29] Kim, H. S., et al. (2012). "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin-Film Photovoltaic Devices." *Nature Photonics*, 6, 751-757. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.243>
- [30] NREL (2023). "Best Research-Cell Efficiency Chart." *National Renewable Energy Laboratory*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [31] Green, M. A., et al. (2020). "The path to 30% efficiency: Opportunities in next-generation perovskite solar cells." *Nature Energy*, 5, 124-133. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0523-2>
- [32] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [33] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press.
- [34] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

- [35] Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and insights. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689–746. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>
- [36] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [37] Schrödinger, E. (1926). *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. *Physical Review*, 28(6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [38] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloë, F. (1977). *Mécanique quantique* (Vol. 1). Hermann.
- [39] Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (1977). *Quantum mechanics : Non-relativistic theory* (3rd ed.). Pergamon Press.
- [40] P. A. M. Dirac, “Quantum mechanics of many-electron systems,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 123, no. 792, pp. 714–733, 1929.
- [41] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln“ *Ann. Phys.*87(1927) 457.
- [42] Hartree, D. R. (1928). *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. I. Theory and methods*. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110. <https://doi.org/10.1017/S030500410001261X>
- [43] Hartree, D. R. (1930). *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. II. Some results and discussion*. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(2), 209–232. <https://doi.org/10.1017/S0305004100013835>
- [44] Fock, V. (1930). *Nähe der Lösung der Schrödingerschen Gleichung für das Wasserstoffatom*. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01337971>
- [45] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Quantum density functional theory. *Physical Review Letters*, 16(13), 701–703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.701>
- [46] Perdew, J.P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.
- [47] Dreizler, R.M., & Gross, E.K.U. (1990). *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer.

- [48] Godby, R.W., & Needs, R.J. (1989). The exchange-correlation energy of the electron gas. *Physical Review Letters*, 62(9), 1004-1007.
- [49] Vosko, S.H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.
- [50] Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
- [51] Zhang, L., & Xu, Y. (1997). Performance of the GGA functional for chemical reaction prediction. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 407(1), 61-68.
- [52] Hellmann, H. (1934). Einführung in die Quantenchemie. Verlag der Akademie der Wissenschaften.
- [53] Bachelet, G.B., Hamann, D.R., & Schluter, M. (1982). Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199-4228.
- [54] Troullier, N., & Martins, J.L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993-2006.
- [55] Zeitschrift fuer Kristallographie, S.J. Clark, M. D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, "First principles methods using CASTEP", 220(5-6) pp.567-570(2005).
- [56] S. J. Clark, M.D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, 3 K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr, Cryst. Mater.* 2005, 4 220,567.
- [57] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [58] D. Vanderbilt, *Phys.Rev. B*1990,41,7892.
- [59] V. Milman, M.C. Warren, *J.Phys. condens. Matter.* 13,241 (2001).
- [60] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, 1928).
- [61] A. Reuß, *Angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929).
- [62] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65, 349 (1952).
- [63] D. Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procédé d chauffage micro- ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006).
- [64] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [65] Md. Mehedi Hasan, Md. Amran Sarker, Mohshina Binte Mansur, Md. Rasidul Islam, Sohail Ahmad, Pressure-induced structural, electronic, optical, and mechanical properties of lead-free GaGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br and, I) perovskites: First-principles calculation, *Heliyon* 10 (2024) e34824. <https://doi: 10.1016/j.heliyon. 2024.e34824>

- [66] Alyoubi, R.Y., Raffah, B.M., Hamioud, F., Mubarak, A.A.: Effect of pressure on the mechanical, electronic and optical characters of CsSnBr<sub>3</sub> and CsSnI<sub>3</sub>: ab-initio study. *Mod. Phys. Lett. B* 35, 2150056–2150057 (2021)
- [67] Goldschmidt, V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 14, 477–485 (1926). <https://doi.org/10.1007/BF01507527>
- [68] Ji, D., Feng, S., Wang, L., Wang, S., Na, M., Zhang, H., ... Li, X. (2019). Regulatory tolerance and octahedral factors by using vacancy in APbI<sub>3</sub> perovskites. *Vacuum*, 164, 186–193. doi: 10.1016/j.vacuum.2019.03.018
- [69] Kour, R., Arya, S., Verma, S., Gupta, J., Bandhoria, P., Bharti, V., ... Gupta, V. (2019). Potential Substitutes for Replacement of Lead in Perovskite Solar Cells: A Review. *Global Challenges*, 1900050. doi:10.1002/gch2.201900050
- [70] Q. Sun, W.J. Yin, Thermodynamic stability trend of cubic perovskites, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 14905–14908, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09379>.
- [71] M. Born, K. Huang, M. Lax, *Am. J. Phys.* 23, 474 (1955).
- [72] M. Segall, P. J. Lindan, et al. (2002). « Simulation de premiers principes : idées, illustrations et code CASTEP. » *Journal of Physics : Condensed Matter* 14(11) : 2717.
- [73] H. Kramers, (1927). "Atti Congr. Intern. Fisici, Côme." *Côme* 2 : 545.
- [74] J. Patterson, J. D. et B. C. Bailey (2007). *Physique du solide : introduction à la théorie, Partie 10, Propriétés optiques des solides*, Springer Science & Business Media.
- [75] D. R. Penn, *Phys. Rév* 128, 2093 (1962).
- [76] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch : *J. NonCryst. Solides* 31 (2016) 440.
- [77] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo : *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.