

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى إسمطبولي

معسكر

*Faculté des Sciences Exacte*

*Département de Physique*

Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M)

## THESE de DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux et Energie Photovoltaïque

### *Recherche des nouveaux matériaux absorbeurs pour les applications photovoltaïques*

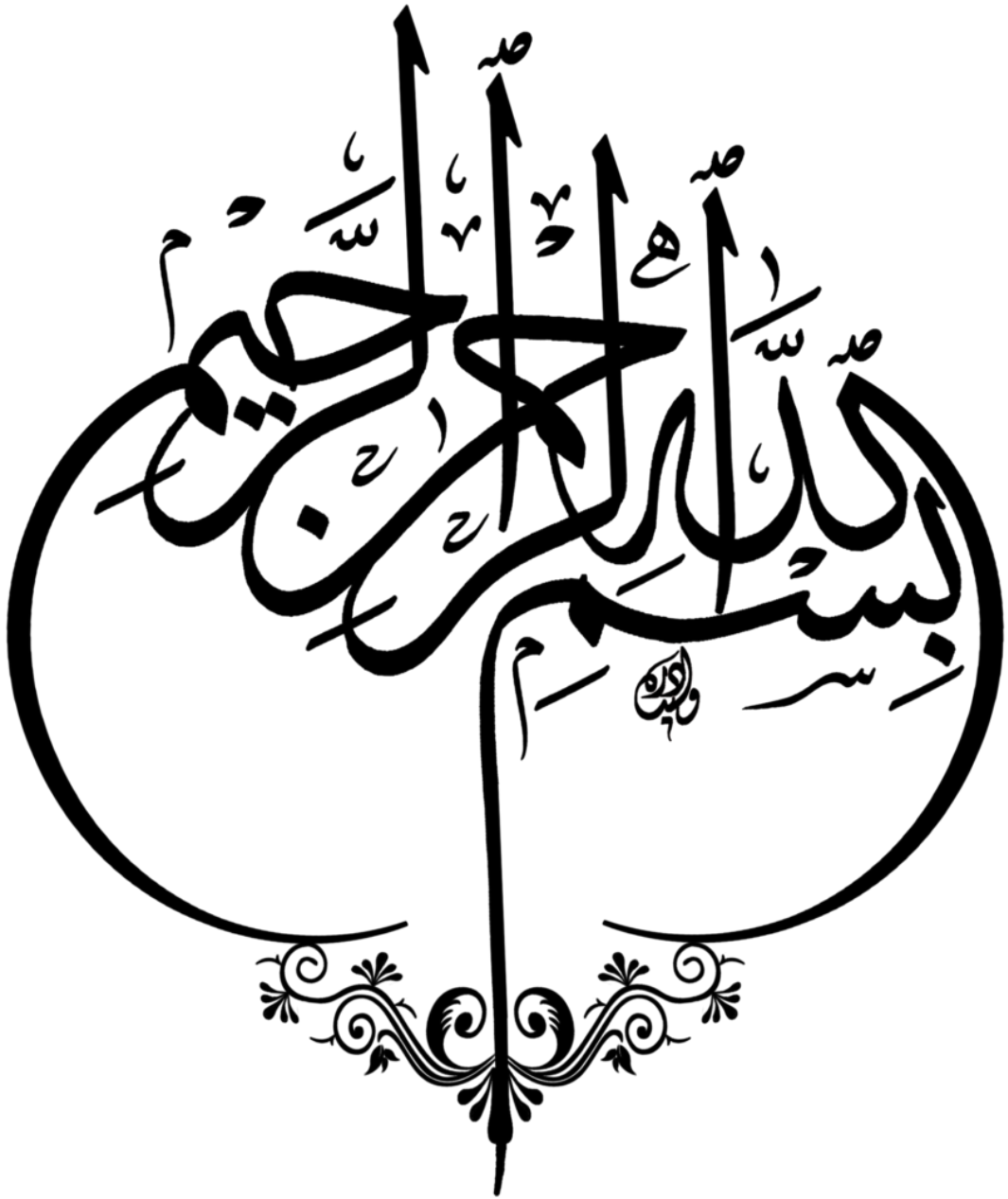
*Présentée par : Rezini Billel*

*Le 16/07/2023*

*Devant le jury :*

Président	BELFEDAL Abdelkader	Pr	Université de Mascara
Examineur	BALTACH Hadj	Pr	Université de Mascara
Examineur	DJELLOUL Abdelkader	Pr	Le Centre de Recherche en Technologie des semi conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) Alger
Examineur	MESSEKINE Souad	MCA	Université de Mascara
Examineur	BOUHANI BENZIANE Hamida	MCA	Université de Chlef
Directeur de thèse	SEDDIK Taieb	MCA	Université de Mascara

Année Universitaire : 2022-2023



# Remerciements

*L'achèvement de ce travail de thèse est une grande satisfaction et une immense fierté. Il est maintenant temps d'adresser des remerciements distingués et chaleureux à toutes les personnes qui ont cru en moi et qui m'ont soutenu chacune à sa manière au cours de ces années.*

*J'aimerais tout d'abord remercier **Mr. SEDDIK Taieb**, Maître de conférences à Université Mustapha Stambouli- Mascara, mon directeur de thèse, de m'avoir accordé ce sujet extrêmement intéressant et compétitif, tout en profitant de son impressionnante expérience et son enviable parcours scientifique. C'est une fierté pour moi d'avoir été ton thésard ! Merci pour la confiance que tu m'as donnée, pour ton soutien, ta disponibilité malgré ton agenda toujours surbooké. Et, merci pour nos discussions diverses qui m'ont beaucoup appris.*

*Je remercie **Mr. KHENATA Rabah**, Professeur à Université Mustapha Stambouli- Mascara et directeur du laboratoire LPQ3M pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire.*

*Je remercie vivement **Mr. BELFEDAL Abdelkader**, Professeur à Université Mustapha Stambouli- Mascara d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*J'exprime toute ma profonde reconnaissance aux membres du jury : **Mr. BALTACH Hadj** Professeur à l'Université Mustapha Stambouli- Mascara, **Mr. DJELLOUL Abdelkader** Professeur au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), **Dr. MESSEKINE Souad** de l'Université Mustapha Stambouli- Mascara, **Dr. BOUHANI BENZIANE Hamida** de l'Université de Chlef d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à tous les enseignants de l'Université Mustapha Stambouli –Mascara.*

*Je voudrais remercier aussi mes chères amies **Batouche mohamed, Mouacher Readh , Hamidi Djamel, Djelid K, Zouaneb Ch, Bettir Kaddour, El Goutni Mohamed.***

*Afin de ne pas oublier personne, je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.*

*✂ Rezini Billel ✂*

# Dédicaces

*Louange à Allah le clément qui a éclairé mon chemin vers la science, qui m'a donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer cette thèse dans des bonnes conditions*

---

*Je dédie le fruit de mes études : A l'Honorable et Chère Mère **Fatma**, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence et la source de la tendresse. Vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours dans mes études.*

*A mon cher père **Mohammed**, Ça a été pour moi une bénédiction divine de t'avoir comme père, toi qui as tout accepté pour que je sois ce que je suis aujourd'hui, tu m'as inculqué le savoir vivre, le savoir être et le savoir-faire. Tu m'as inscrit à l'école et veillé au jour le jour à ma réussite, cher papa les mots me manquent pour témoigner ma gratitude à ton endroit.*

*A mes frères et sœurs, Saïd, Slimane, Tayeb, Kheira, Zana, et M'barqa, vous avez été d'un grand apport pour moi pendant ce long processus, ce travail est aussi le vôtre.*

*A mes enfants **Aïcha** et **Ishak**, mes amours, vous et votre mère êtes mon sang et ce qui le fait circuler. Vous êtes ma raison de me tenir debout dans les moments de tempête. Vous êtes mon sourire et mon éclat de rire. Vous êtes ma plus grande force et ma plus grande faiblesse.*

*A mes amis Nacer, Redouane, Abderrezak, Mohammed, Abderrahmane, Billel, et Kada*

*à tous mes collègues de travail, Miloud, Hbib, Benali, Mokhtar, Yacine, Mohammed, Rachid, Abdelwahab, Mme Senni, Mlle Fatima, Mlle Souad, Saïd Tchiko et à tout le staff de la Direction des Services Agricole de la Wilaya de Mascara.*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant mes études.*

*Billel Rezini*



# Table des matières

Liste des Figures .....	i
Liste des Tableaux .....	iv
Liste des abréviations .....	v
INTRODUCTION GENERALE .....	1

## *Chapitre I : Un aperçu des pérovskites pour les applications photovoltaïques*

I.1 Photovoltaïques.....	4
I.1.1 L'effet photovoltaïque .....	4
I.1.2 Principes des dispositifs photovoltaïques .....	4
I.1.3 L'état de l'art du domaine photovoltaïque .....	6
I.1.4 Bref aperçu de l'évolution des cellules solaires en pérovskite .....	12
I.1.5 Fonctionnement des cellules solaires pérovskites .....	17
I.1.6 Propriétés souhaitées de l'absorbeur solaire .....	20
I.1.7 Caractérisations des cellules solaires .....	28
I.2 Pérovskites .....	32
I.2.1 Matériaux pérovskites .....	32
I.2.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt .....	37
I.2.3 Propriétés optoélectronique des pérovskites .....	39
I.2.4 Contraintes actuelles des dispositifs en pérovskites .....	41
I.3 Conclusion .....	42

## *Chapitre II: Méthodes de Calcul*

II.1 Introduction .....	43
II.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	44

II.3	Approximations de Hartree et Hartree-Fock .....	44
II.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	47
II.4.1	Approche Kohn-Sham .....	47
II.4.2	Fonctionnelles d'échange-corrélation .....	49
II.4.3	Le cycle auto-cohérent de la DFT .....	53
II.5	Choix des bases et des potentiels.....	54
II.5.1	Les méthodes des Ondes planes (PW) et des ondes planes augmentées (APW) .....	55
II.5.2	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) .....	58
II.5.3	La méthode LAPW+LO .....	59
II.5.4	La méthode APW+lo .....	60
II.6	Le code Wien2k .....	61
II.7	La simulation des cellules solaires.....	64
II.7.1	Les équations de base des semi-conducteurs .....	64
II.7.2	SCAPS-1D .....	66
II.8	Conclusion .....	68

*Chapitre III: Effet de la déformation sur les propriétés de  
Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>*

III.1	Introduction .....	69
III.2	Méthode et paramètres de calcul .....	69
III.3	Résultats et discussion .....	70
III.3.1	Propriétés de la pérovskite double Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> .....	70
III.3.2	Les effets de la déformation .....	75
III.4	Investigations par SCAPS-1D de l'impact de la déformation sur la performance d'une cellule solaire à pérovskite Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> .....	90
III.4.1	Étalonnage de la cellule solaire Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> .....	90
III.4.2	Optimisation de la cellule solaire à base de Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> .....	94

III.4.3 Résultats de la simulation utilisant le $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ déformé comme couche absorbante au lieu du $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ non déformé .....	100
III.5 Conclusion .....	101

## *Chapitre IV: Propriétés des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$*

IV.1 Introduction .....	103
IV.2 Détail des calculs .....	103
IV.3 Résultats et discussion .....	104
IV.3.1 Propriétés structurales .....	104
IV.3.2 Propriétés électroniques .....	108
IV.3.3 Propriétés optiques .....	114
IV.3.4 Simulation de cellules solaires à base de $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .....	118
IV.4 Conclusion .....	124
CONCLUSION GENERALE .....	126
Références Bibliographiques .....	128

# LISTE DES Figures

Figure	Titre	Page
I.1	Graphique du rendement record des cellules solaires.	11
I.2	Dispositif de cellules solaires sensibilisées à la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et ses caractéristiques photovoltaïques. (a) Dispositif réel à l'état solide. (b) Structure en coupe transversale du dispositif. (c) Image SEM en coupe transversale du dispositif. (d) Densité de photo-courant en fonction de la tension	12
I.3	Schéma illustrant le transfert et le transport de charges dans une cellule solaire $\text{TiO}_2$ sensibilisée par la pérovskite (à gauche) et une cellule solaire à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ sans injection (à droite) ; une représentation du paysage énergétique est donnée ci-dessous, les électrons étant représentés par des cercles pleins et les trous par des cercles ouverts.	13
I.4	<b>a)</b> Image SEM en coupe d'une cellule solaire hybride inorganique-organique à hétérojonction. <b>b)</b> image SEM de la surface du film mp- $\text{TiO}_2$ revêtu de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . <b>c)</b> schéma de l'architecture du dispositif. <b>d)</b> niveaux d'énergie pour $\text{TiO}_2$ , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et le HTM.	14
I.5	<b>a)</b> Images SEM en coupes transversales du dispositif de la cellule et <b>b)</b> diagramme du niveau d'énergie de chaque couche du dispositif.	15
I.6	Schéma de la cristallisation de la pérovskite $\text{FAPbI}_3$ impliquant l'échange intramoléculaire direct de molécules de DMSO intercalées dans $\text{PbI}_2$ avec de l'iodure de formamidinium (FAI). Les molécules de DMSO sont intercalées entre des couches octaédriques de $[\text{PbI}_6]$ à bords partagés.	16
I.7	<b>a)</b> Schéma de la cellule solaire standard à pérovskite mésoporeuse et <b>b)</b> alignement des bandes entre les couches. Sur l'image (b), les flèches noires montrent le transport des porteurs de la couche de pérovskite absorbante vers les couches de transport respectives (les électrons allant vers l'ETL et les trous vers l'HTL) ; les flèches rouges montrent les propriétés de blocage des couches sélectives (l'HTL bloquant les électrons et l'ETL bloquant les trous)	18
I.8	Différentes architectures pour les cellules solaires pérovskites.	19
I.9	La gamme idéale des bandes interdites des absorbeurs photovoltaïques projetée sur le spectre solaire AM 1,5 (en jaune), ainsi que la limite de Shockley-Queisser (en bleu).	21
I.10	Coefficients d'absorption pour trois absorbeurs champions c-Si, GaAs et $\text{MAPbI}_3$ .	23
I.11	Schéma de la structure de bande illustrant la relation entre des masses effectives plus petites et une dispersion de bande accrue (courbure)	25
I.12	L'importance de la structure de liaison sur la tolérance aux défauts : on pense qu'une structure électronique avec des états d'antiliason au maximum de la bande de valence favorise les défauts superficiels par rapport aux défauts profonds.	26

<b>I.13</b>	Diagramme d'alignement de bande d'une cellule solaire. Le niveau de Fermi des couches d'oxyde conducteur transparent (TCO) de type n et de matériau de transport de trous (HTM) de type p est désigné par $E_{F,n}$ et $E_{F,p}$ , respectivement.	27
<b>I.14</b>	Spectres d'irradiation solaire de référence selon les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM).	28
<b>I.15</b>	Le circuit équivalent d'une cellule solaire : (a) idéal et (b) pratique.	29
<b>I.16</b>	La courbe d'une cellule solaire typique sous éclairage (ligne) et dans l'obscurité (ligne pointillée).	31
<b>I.17</b>	Représentation schématique de pérovskites d'oxyde (a), de pérovskites d'halogénure (b) et de pérovskites d'halogénure hybrides (c)	33
<b>I.18</b>	Schéma de la relation entre l'archétype de la pérovskite ( $ABX_3$ ) et les structures de la double pérovskite ordonnée par la vacance ( $A_2BX_6$ )	36
<b>I.19</b>	Structures cristallines de $Cs_2TeI_6$ , $Rb_2TeI_6$ et $K_2TeI_6$ en tant qu'exemples représentatifs des motifs d'inclinaison octaédrique communs observés dans la famille des pérovskites doubles ordonnées par des vacances.	37
<b>I.20</b>	Facteurs géométriques permettant de prédire la formabilité de la pérovskite : a) facteur de tolérance ; b) facteur octaédrique	38
<b>I.21</b>	Schéma des pièges à électrons avec des niveaux d'énergie <b>a</b> ) dans la bande interdite et au-dessous de la bande de conduction dans le cas des matériaux intolérants aux défauts comme l'AsGa., ou <b>b</b> ) dans la bande de valence et au-dessus de la bande de conduction dans le cas des pérovskites (du type $APbX_3$ ), qui sont naturellement tolérantes aux défauts	40
<b>II.1</b>	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	54
<b>II.2</b>	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères de rayons muffin-tin $R_\alpha$	56
<b>II.3</b>	Schéma algorithmique de Wien2k, extrait de la documentation de Wien2k (page 47 du guide d'utilisateur de Wien2k).	63
<b>II.4</b>	Processus de simulation SCAPS-1D	67
<b>III.1</b>	Représentation de la structure cristalline du $Cs_2SnI_6$	70
<b>III.2</b>	<b>a</b> ) Structures de bandes électroniques du $Cs_2SnI_6$ calculées avec les fonctionnelles GGA et mBJ et <b>b</b> ) densités d'états totales et partielles du $Cs_2SnI_6$	73
<b>III.3</b>	Diagramme d'interaction qualitative pour un octaèdre $SnI_6$	74
<b>III.4</b>	Cartes de densité électronique de valence le long du plan (111) de $Cs_2SnI_6$	75
<b>III.5</b>	L'énergie calculée en fonction du volume de $Cs_2SnI_6$ non déformé et déformé	76
<b>III.6</b>	a) Structure cristalline du $Cs_2SnI_6$ , b) vue de dessus des longueurs de liaison et c) évolution du paramètre de réseau et des longueurs interatomiques du $Cs_2SnI_6$ en fonction des déformations.	77
<b>III.7</b>	Structures de bandes, densités d'états totales et projetées par orbite pour le $Cs_2SnI_6$ : (A) déformation de -4%, (B) déformation de -2%, (C) déformation de 0%, (D) déformation de 2%, (E) déformation de 4%.	79

<b>III.8</b>	Masses effectives calculées et mobilité de carrière sous différentes déformations.	81
<b>III.9</b>	Parties réelle et imaginaire calculées de la fonction diélectrique pour $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ sous différentes déformations.	86
<b>III.10</b>	<b>a)</b> Indice de réfraction $n(\omega)$ et <b>b)</b> coefficient de réflectivité $R(\omega)$ du $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ sous différentes déformations.	88
<b>III.11</b>	Courbes du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons du $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ sous différentes déformations.	89
<b>III.12</b>	Cellule solaire à base de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ : <b>a)</b> diagramme de bande d'énergie, <b>b)</b> architecture du dispositif	91
<b>III.13</b>	Cartographie des contours des paramètres de performance photovoltaïque où <b>(a)</b> $V_{co}$ (V), <b>(b)</b> $J_{cc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), <b>(c)</b> FF (%), et <b>(d)</b> le rendement (%) dépendent de la résistance en série et de la résistance en dérivation.	94
<b>III.14</b>	Influence de la variation de l'épaisseur de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ sur les paramètres des cellules solaires.	97
<b>III.15</b>	Les caractéristiques des cellules avec des différentes densités de dopage.	98
<b>III.16</b>	Courbes IPCE de la cellule solaire optimisée et non optimisée.	99
<b>III.17</b>	Comparaison de la variation des paramètres de la cellule avec le changement de la couche absorbante avec et sans la présence de déformation. <b>a)</b> $V_{co}$ , <b>b)</b> $J_{cc}$ , <b>c)</b> Facteur de remplissage, et <b>d)</b> Le rendement.	100
<b>IV.1</b>	La structure cristalline des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$	104
<b>IV.2</b>	Paramètre de maille en fonction de x dans le matériau $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$	107
<b>IV.3</b>	Énergie des bandes interdites des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ en fonction des concentrations de Br.	110
<b>IV.4</b>	Structures de bandes électroniques, densités partielles et totales d'états de l'alliage $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .	112
<b>IV.5</b>	Constantes optiques linéaires calculées des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ : parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, de l'indice de réfraction et de la réflectivité.	114
<b>IV.6</b>	Le tracé de $(n^2 - 1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ pour les alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .	117
<b>IV.7</b>	Le coefficient d'absorption calculé des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$	118
<b>IV.8</b>	L'alignement des bandes d'énergie des dispositifs en alliage.	119
<b>IV.9</b>	Caractéristiques photovoltaïques en fonction de la concentration de x dans les cellules solaires à base de $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .	122

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
III.1	La constante de réseau a calculée, le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée à la pression, ainsi que le paramètre de déplacement de l'anion $u$ pour le $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	71
III.2	Les valeurs calculées de la bande interdite et la masse effective de l'électron et du trou, $m_e^*$ , $m_h^*$ , les constantes de potentiel de déformation $E_{\text{CBM}}$ (eV) et $E_{\text{VBM}}$ (eV), la mobilité des porteurs $\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), et l'énergie de formation (eV) de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ sous différentes déformations.	83
III.3	Paramètres des matériaux de la cellule solaire à pérovskite $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	92
III.4	Valeurs des paramètres de défaut aux interfaces	93
III.5	Comparaison entre la cellule solaire $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ réelle et la cellule simulée à l'aide de SCAPS-1D.	93
III.6	Paramètres de sortie en fonction de la densité de défauts	96
III.7	Comparaison des cellules solaires à base de pérovskite double $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ avec la littérature publiée.	101
IV.1	Paramètres de maille calculés comparés à ceux de la littérature, la longueur de la liaison X-X du plus proche voisin, facteur de tolérance, facteur octaédrique et le rapport de rayon des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .	106
IV.2	La bande interdite calculée (eV) et la masse effective ( $m_e^*$ et $m_h^*$ ) des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ avec des valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques.	109
IV.3	Constantes optiques calculées pour les alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ : constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ , indice de réfraction statique $n(0)$ , réflectivité statique $R(0)$ , énergie de liaison $E_b$ , énergie de dispersion $E_d$ et énergie d'oscillation $E_0$	115
IV.4	Paramètres des alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$	120
IV.5	Décalage de la bande de conduction/valence (CBO/VBO) pour les alliages $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ ( $x = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ et } 6$ )	123
IV.6	Performance solaire des différents alliages de $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$	124

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Les abréviations les plus couramment utilisées:

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

**LDA**: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

**GGA**: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* »).

**GGA-wc** : Approximation du Gradient Généralisé de Wu et Cohen.

**TB-mBJ** : Potentiel de Tran et Blaha et Becke Johnson modifié « *En anglais : Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel* »).

**APW** : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* ».

**LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave* ».

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel complet « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

**SCF** : Champ Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

**IBZ** : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».

**EXC** : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

**EOS**: Equation d'état « *En anglais: Equation Of State* ».

**BS** : Structures des Bandes. « *En anglais: Band Structure* ».

**VB** : bande de valence « *En anglais: Valence Band* ».

**CB** : bande de conduction « *En anglais: Conduction Band* ».

**MBV** : Maximum de la bande de valence.

**MBC** : Maximum de la bande de conduction..

**DOS** : Densités des Etats «*En anglais : Density Of States* ».

**TDOS** : Densité d'états totale « *En anglais: Total Density Of State* ».

**PDOS** : Densité d'états partielle « *En anglais: Partial Density Of State* »



**V<sub>co</sub>** : Tension à circuit ouvert.

**J<sub>cc</sub>** : Densité de courant à court-circuit.

**FF** : Facteur de remplissage.

**η** : Rendement de conversion photovoltaïque.

**IPCE** : Rendement quantique d'une cellule solaire « *En anglais: Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency* ».

# *Introduction Générale*

## Introduction générale

Un des problèmes les plus urgents auxquels l'humanité est confrontée au XXI<sup>e</sup> siècle est celui de l'approvisionnement en énergie. En raison de la croissance économique et démographique, la demande énergétique mondiale ne cesse d'augmenter. Pour répondre à cette demande, l'utilisation de tous les combustibles ne cesse d'augmenter, les combustibles fossiles représentant encore près de 70 % de la consommation mondiale d'énergie. En conséquence, les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> augmentent et les combustibles fossiles s'épuisent.

Les énergies renouvelables, en particulier pour la production d'électricité, gagnent en popularité comme moyen d'atténuer l'impact de l'augmentation de la demande d'énergie sur l'augmentation des émissions de carbone. Il s'agit principalement des énergies hydrauliques, éolienne, solaire, géothermique et des combustibles renouvelables. L'énergie solaire, en tant que source propre et inépuisable, fait l'objet d'une grande attention. Ainsi, les dispositifs photovoltaïques constituent l'une des applications les plus importantes, car ils peuvent convertir directement l'énergie lumineuse en électricité. Les technologies photovoltaïques sont développées depuis des décennies. Le produit emblématique est la cellule solaire au silicium, qui domine toujours le marché photovoltaïque. Toutefois, la nécessité de disposer de cellules solaires plus efficaces et moins coûteuses incite à développer de nouveaux dispositifs photovoltaïques.

Au cours des dernières années, le développement et la conception de matériaux pour cellules solaires à base de pérovskites d'halogénures métalliques ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs impressionnantes propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. Parmi eux, les pérovskites d'halogénure à base de plomb, dont la formule générale est APbX<sub>3</sub>, ont récemment atteint un rendement d'environ 25.2 % [1]. Les coefficients d'absorption optique élevés des pérovskites APbX<sub>3</sub> contenant du plomb, les bandes interdites accordables, la faible énergie de liaison des excitons, les longues durées de vie des porteurs, les grandes longueurs de diffusion des porteurs et la faible énergie de liaison des excitons sont autant d'éléments qui expliquent ce rendement élevé [2–6]. Cependant, l'instabilité de ces

matériaux[7–9] et la toxicité du plomb (Pb) sont des propriétés indésirables. Afin de contourner ces propriétés indésirables, les chercheurs ont tenté à maintes reprises de trouver des solutions de remplacement du plomb, notamment en remplaçant cet élément chimique toxique par de l'étain et du germanium, plus respectueux de l'environnement. Néanmoins, le rendement maximal du cycle de processus (PCE) d'environ 13 % a été rapporté dans la référence [10] pour les pérovskites à base de Sn est inférieur à celui des pérovskites à base de Pb, même si elles possèdent des bandes interdites adéquates et des coefficients d'absorption élevés [11–14]. En outre, l'instabilité face à l'humidité, à l'oxygène et à l'environnement lumineux est plus grave dans le cas de l' $\text{ASnX}_3$ , car le  $\text{Sn}^{2+}$  est facilement oxydé en  $\text{Sn}^{4+}$ .

Récemment, les halogénures de formule générale  $\text{A}_2\text{BX}_6$  ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que nouveaux candidats pour remplacer les pérovskites  $\text{ABX}_3$  contenant du plomb [15], [16], [25], [17–24]. Parmi ces dérivés de la pérovskite, le composé  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  attire particulièrement l'attention en raison de sa grande stabilité dans des conditions normales et de l'état d'oxydation  $\text{Sn}^{4+}$ , au lieu de l'état  $\text{Sn}^{2+}$  détecté dans le cas du composé  $\text{CsSnI}_3$ [26]. Cette double pérovskite à site vacant révèle une bande interdite directe allant de 1.25 eV à 1.6 eV et un coefficient d'absorption élevé ; par conséquent, le composé  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  est considéré comme un candidat potentiel pour les matériaux absorbant la lumière qui seront utilisés dans les dispositifs photovoltaïques [27–31]. Les cellules solaires utilisant le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  comme matériau photo-absorbant offrent un PCE d'environ 2 % [29]. Cependant, le dopage de ce composé avec du Br améliore les propriétés photovoltaïques du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , lui permettant d'atteindre un PCE d'environ 5.2 % [26]. D'autre part, l'application du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en tant que matériau transporteur de trous (HTM) pour les cellules solaires à colorant à film Z907 révèle un PCE de 4.23 % et il augmente jusqu'à 7.8 % lors de l'utilisation du HTM  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  mélangé avec les colorants N719, YD2-o-C8 et RLC5 [32].

Motivés par le progrès continu des cellules solaires à base de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  et le besoin d'une meilleure analyse et compréhension des propriétés électroniques, de transport et optiques de ce composé, nous visons dans ce travail à coupler des simulations numériques utilisant le logiciel SCAPS-1D et l'approche DFT pour fournir une étude systématique de ces propriétés dans le but de les améliorer par la

technique de l'alliage et de la déformation. Pour ce faire, cette thèse est divisée en quatre chapitres.

Nous commençons ce manuscrit par un premier chapitre d'analyse bibliographique qui présente des généralités sur les cellules solaires, un bref historique de la photovoltaïque, l'état de l'art dans ce domaine et une description de leur principe de fonctionnement, avant de décrire la famille des matériaux pérovskites. Le deuxième chapitre explique le schéma théorique ainsi que les principes qui sous-tendent les techniques de calcul et de simulation utilisées dans cette thèse. Il traite principalement des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui sert d'outil principal dans cette étude, de la méthode FP-LAPW et de son implémentation numérique dans le code Wien2k, ainsi que d'une brève description du logiciel SCAPS-1D. Dans le troisième chapitre, nous examinons la mobilité, l'absorption et le comportement de l'énergie de la bande interdite de la double pérovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sous des déformations de traction et de compression en utilisant la méthode des ondes planes augmenté à potentiel complet (FP-APW) de premier principe. Par conséquent, la bande interdite calculée par DFT et la densité effective d'états sont utilisées dans le simulateur SCAPS-1D pour dériver les performances des dispositifs déformés et non déformés. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés pour analyser les effets du mélange d'halogènes sur les caractéristiques structurales, électriques et optiques des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  dans le chapitre IV. En tant que couche absorbante primaire des dispositifs de cellules solaires, les matériaux  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ont été simulés à l'aide de SCAPS-1D.

Une conclusion générale et des perspectives sont fournies à la fin de cette thèse.

# *Chapitre I*

## *Un aperçu des pérovskites pour les applications photovoltaïques*

## **I.1 Photovoltaïques**

### **I.1.1 L'effet photovoltaïque**

La capacité de certains matériaux à produire une tension et un courant électrique par exposition à la lumière est connue depuis près de 200 ans. Elle a été documentée pour la première fois en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel, le père d'Henri Becquerel qui a fait des découvertes pionnières en matière de radioactivité soixante ans plus tard. Il a observé qu'un courant électrique pouvait être généré entre deux électrodes de platine recouvertes de AgCl immergées dans une solution acide lors d'une exposition à la lumière. Des expériences ultérieures menées par Adams et Day en 1877 ont confirmé que cet effet provenait des propriétés de la lumière plutôt que de la chaleur, ce qui les a incités à appeler ce phénomène l'effet photoélectrique - aujourd'hui appelé l'effet photovoltaïque. En 1905, Albert Einstein a publié une théorie pour expliquer l'effet photoélectrique et a reçu pour ce travail le prix Nobel de physique en 1921.[33]

Les origines de l'effet photovoltaïque dans un semi-conducteur peuvent être résumées comme suit : l'absorption de la lumière entraîne la photoexcitation d'un électron de la bande de valence occupée vers la bande de conduction inoccupée, produisant une paire électron-trou. Si la paire est capable de se séparer dans l'espace (dissociation de l'exciton), l'électron et le trou peuvent se comporter comme des porteurs de charge libre et contribuer à la conductivité du matériau en fournissant un photocourant. En outre, comme l'électron et le trou possèdent des charges opposées et sont séparés en énergie par la bande interdite du semi-conducteur, la différence de potentiel qui en résulte produit une phototension. L'existence à la fois d'un courant et d'une tension permet donc de générer de l'énergie électrique utilisable.

### **I.1.2 Principes des dispositifs photovoltaïques**

Les trois principaux défis à relever pour maîtriser de manière efficace l'énergie produite par l'effet photovoltaïque :

- 1- Maximiser l'absorption de la lumière et générer un fort photo-courant.
- 2- Maximiser la différence de potentiel entre l'électron et le trou et générer un grand photo-voltage.

3- Séparer les paires électron-trou avec une haute efficacité.

Les défis 1 et 2 sont interdépendants et doivent donc être contrebalancés l'un par l'autre. Le défi 3 est en grande partie résolu par la formation d'une jonction p-n, telle qu'elle est utilisée dans une cellule solaire à l'état solide traditionnelle.

Une jonction p-n est formée lorsqu'un matériau de type p (dopé par des trous en excès) et un matériau de type n (dopé par des électrons en excès) sont mis en contact. À l'interface, certains électrons en excès dans la couche de type n se diffuseront dans la couche de type p. De même, une partie des trous en excès dans la couche de type p se diffuse dans le matériau de type n. Dans la couche de type n, la diffusion des électrons laisse derrière les atomes dopants chargés positivement qui sont fixés en position dans la structure cristalline. Inversement, la diffusion des trous hors de la couche de type p laisse des sites dopants chargés négativement. L'accumulation résultante de charges opposées de chaque côté de l'interface donne lieu à un champ électrique qui s'étend en partie dans les couches de type n et de type p. La région dans laquelle ce champ agit est appelée la zone de déplétion, car tous les porteurs de charge générés dans cette région sont rapidement emportés par le champ électrique - les trous vers la couche de type p et les électrons vers la couche de type n. Ainsi, la région elle-même est largement appauvrie en porteurs libres. Dans la mesure où la dissociation des excitons sera considérablement plus efficace si la photo-excitation a lieu dans la zone de déplétion, les semi-conducteurs dopés qui composent la jonction p-n seront généralement de forts absorbeurs de lumière visible.

Pour obtenir de l'énergie électrique utilisable à partir d'un dispositif photovoltaïque, les porteurs de charge séparés doivent être extraits de la jonction p-n et acheminés vers un circuit externe. Les cellules solaires nécessitent donc des contacts avant et arrière hautement conducteurs pour permettre le transport des électrons et des trous hors du dispositif.

Généralement, un métal est utilisé comme contact arrière pour la collecte des trous. Le contact avant pose un défi supplémentaire, car il doit être transparent pour permettre à la lumière de pénétrer dans le dispositif. Ainsi, des oxydes conducteurs transparents, tels que l'indium étain (ITO) ou  $\text{SnO}_2$ , sont employés comme couche de contact frontale de type n. De nombreux dispositifs contiennent également des couches tampons, qui facilitent le transport des porteurs de charge vers les électrodes.



### I.1.3 L'état de l'art du domaine photovoltaïque

Les différents PVC qui ont été développés jusqu'à présent peuvent être classés en 4 catégories principales appelées générations [34]:

**Première génération (1GEN) :** Elle est basée sur les technologies du silicium cristallin, tant monocristallin que polycristallin, et sur l'arséniure de gallium (GaAs).

**Deuxième génération (2GEN) :** Elle comprend les cellules solaires à couches minces en silicium amorphe (a-Si) et en silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ), les cellules solaires en tellure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS) et en séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS).

**Troisième génération (3GEN) :** Il s'agit de technologies basées sur des composés plus récents, notamment des films nanocristallins, des points quantiques actifs, des multicouches tandem ou empilées de matériaux inorganiques basés sur des matériaux III-V, tels que GaAs/GaInP, des cellules solaires organiques (polymères), des cellules solaires pérovskites, des cellules solaires sensibilisées par des colorants, etc. et

**Quatrième génération (4GEN) :** Également connue sous le nom d'inorganique dans l'organique, elle combine le faible coût/flexibilité des films minces polymères avec la stabilité de nouvelles nanostructures inorganiques telles que les nanoparticules métalliques et les oxydes métalliques ou les nanomatériaux à base organique comme les nanotubes de carbone, le graphène et ses dérivés.

En outre, l'existence de la 4GEN fait l'objet d'une polémique, puisque certains auteurs considèrent qu'il fait partie de la 3GEN [35], tandis que d'autres pensent qu'il s'agit d'un autre groupe [34], [36].

#### I.1.3.1 Cellules solaires photovoltaïques de première génération

La 1GEN comprend la technologie photovoltaïque basée sur des films cristallins épais, à savoir les cellules à base de Si, qui est le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour les cellules solaires commerciales (~90% du marché actuel du PVC [36]), et les cellules à base de GaAs, le plus couramment appliqué pour la fabrication de panneaux solaires. Ce sont les cellules les plus anciennes et les plus utilisées en raison de leurs rendements raisonnablement élevés, mais elles sont

relativement coûteuses à produire. Les PVC 1GEN peuvent être divisés en trois catégories : les cellules Si monocristallines et polycristallines, ainsi que les cellules GaAs.

L'utilisation de Si dans la production de PVC présente certains avantages :

- C'est le deuxième matériau le plus abondant dans la croûte terrestre [37], ce qui implique que la disponibilité de la matière première pourrait être durable à l'avenir et que son coût d'acquisition pourrait être réduit ;
- Il s'agit d'un élément chimique stable et non toxique, des caractéristiques qui retardent les processus de contamination et la perte de durabilité qui peuvent se produire lorsqu'il est utilisé comme matériau cellulaire ; et
- Les PVC au silicium sont facilement compatibles avec l'industrie microélectronique à base de silicium (circuits intégrés, transistors, etc.) [36], ce qui permet d'utiliser des technologies bien connues et bien développées.

D'autre part, le GaAs est particulièrement utile pour les cellules à jonctions multiples, celles qui comprennent des jonctions p-n multiples faites de matériaux semi-conducteurs différents, et les PVC à haute performance pour plusieurs raisons [38]:

- Il a une bande interdite de 1.43 eV, ce qui est assez proche de la valeur idéale pour les PVC à mono-jonction.
- Il présente une absorptivité très élevée, de sorte qu'une cellule de quelques microns d'épaisseur seulement suffit pour absorber le spectre de lumière solaire utilisable correspondant à sa bande interdite, alors que le Si cristallin nécessite des cellules de 100 microns ou même plus ;
- Elle permet une conception polyvalente des cellules, puisque l'incorporation de différentes substances dopantes et la combinaison avec d'autres matériaux III-V au sein de la structure de la cellule modifient de manière significative les propriétés optoélectroniques ;
- Il est très résistant à la dégradation par les radiations, ce qui, combiné à sa haute efficacité, le rend idéal pour les applications spatiales ; et
- Contrairement aux cellules à base de Si, celles à base de GaAs ont de faibles coefficients de température, leurs performances sont donc moins affectées par la température.

### I.1.3.2 Cellules solaires photovoltaïques de deuxième génération

La 2GEN se concentre sur les technologies à couches minces dans le but de réduire les coûts élevés associés au 1GEN en utilisant une quantité plus faible de matériau et de faible qualité, déposé sur des substrats peu coûteux. Il est basé sur des matériaux identifiés comme potentiellement utiles au cours du développement du 1GEN et a été étendu pour y inclure le a-Si, le c-Si, le CIGS et le CdTe[34].

Les PVC 2GEN présentent les avantages généraux suivants [39], [40] :

- Moins cher que les cellules solaires à base de silicium.
- Réduction énorme de la quantité de matériaux utilisés. Parfois, seule une couche d'un micron d'épaisseur est suffisante.
- Coefficient d'absorption élevé.
- Possibilité d'utiliser des procédés sous vide et hors vide.
- La plupart des technologies permettent une intégration directe dans un module à tension plus élevée (par exemple, a-Si), ce qui réduit le nombre d'étapes de production par rapport aux 1GEN-PVC.

Néanmoins, ils présentent également certains inconvénients :

- Rendement inférieur : le meilleur rendement atteint en laboratoire est de 23.35 % pour le CIGS [41].
- Dégradation sous l'effet de la lumière dans les premiers stades de l'utilisation en extérieur. Dégradation plus élevée dans les environnements extérieurs : le semi-conducteur déposé sur le verre peut générer un flux d'ions dans le verre. Dans le cas du silicium amorphe, ce problème peut se produire même si le substrat n'est pas en verre. La contamination de l'environnement commence dès le processus de fabrication.
- Dans certaines technologies, la disponibilité des matériaux de fabrication peut ne pas être abondante.

### I.1.3.3 Cellules solaires photovoltaïques de troisième génération

La 3GEN est basé sur l'idée d'augmenter l'efficacité des dispositifs et de réduire la différence avec la limite de Carnot, qui se situe à environ 62 % au-dessus de la limite de Shockley-Queisser (33 %) [42]. Son objectif est de développer des dispositifs à haut rendement en utilisant les techniques de dépôt de couches minces employées pour le 2GEN et/ou de nouvelles architectures ou de nouveaux matériaux

[35] ; cela peut entraîner une augmentation du coût de la surface, mais le coût par watt maximal serait réduit. En outre, comme les cellules à base de silicium, les 3GEN-PVC utilisent des matériaux non toxiques et très abondants, qui conviennent donc à la mise en œuvre à vaste échelle de cellules photovoltaïques [35].

En outre, ils peuvent utiliser de nouveaux matériaux nanostructurés ou organiques qui pourraient atteindre des rendements de conversion élevés (supérieurs à 60 %) en utilisant des phénomènes tels que la collecte de porteurs chauds [42], la génération de porteurs multiples (ionisation par impact), ou de nouvelles architectures de semi-conducteurs qui contiennent des niveaux d'énergie multiples. Une attention considérable est accordée aux processus de transfert de charge et d'énergie, ainsi qu'aux voies permettant d'optimiser la collecte de charge et d'améliorer la capture d'énergie dans le spectre solaire [43]. Les technologies les plus importantes figurant dans les 3GEN-PV sont les suivantes :

- Cellules solaires sensibles aux colorants (DSSC) ;
- Cellules solaires organiques et à base de polymères ;
- Cellules pérovskites ;
- Cellules à quantum dot ;
- Les cellules à multi-jonctions.

Les atouts principaux des 3GEN-PVC sont :

- Technologies applicables aux solutions ;
- Adaptés à la production à grande échelle ;
- Robustesse mécanique ;
- Rendement élevé à haute température.

Toutefois, leur principal enjeu est de réduire le coût par watt de l'électricité livrée.

### **I.1.3.4 Cellules solaires photovoltaïques de quatrième génération**

Le 4GEN combine le faible coût et la flexibilité des couches minces de polymère avec la bonne stabilité des nanomatériaux tels que les nanoparticules métalliques, les oxydes métalliques, les nanotubes de carbone, le graphène et ses dérivés. Ces architectures maintiennent l'avantage des dispositifs réalisables en solution, d'où une manufacture économique, mais incorporent également des nanomatériaux pour améliorer la dissociation et le transport des charges dans les cellules. Un accent particulier est mis sur le graphène (G), qui est devenu le

nanomatériau suscitant les plus grandes attentes scientifiques et technologiques. Actuellement, certains chercheurs considèrent le G comme l'unité fondamentale des structures graphitiques [44].

Le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) publie régulièrement un graphique sur l'évolution des meilleurs rendements obtenus en photovoltaïque (Figure I.1). Toutes les principales technologies photovoltaïques sont représentées : cellules solaires à base de silicium et de GaAs, couches minces, multi-jonctions et cellules solaires émergentes. Le graphique est une référence internationale pour les cellules ayant le meilleur rendement. À cet effet, le graphique est co-rédigé par le NREL, l'Institut Fraunhofer pour l'énergie solaire (ISE) et l'Institut national des sciences et technologies industrielles avancées (AIST). Les meilleurs rendements sont indiqués en fonction de l'année pour chaque technologie photovoltaïque et en indiquant également les institutions qui ont produit les résultats. Cela montre que des universités, des instituts de recherche et des entreprises ont contribué à ces avancées : NREL, EPFL, UNSW, Spectrolab (Boeing), Sharp, Soitec, Sanyo, etc.

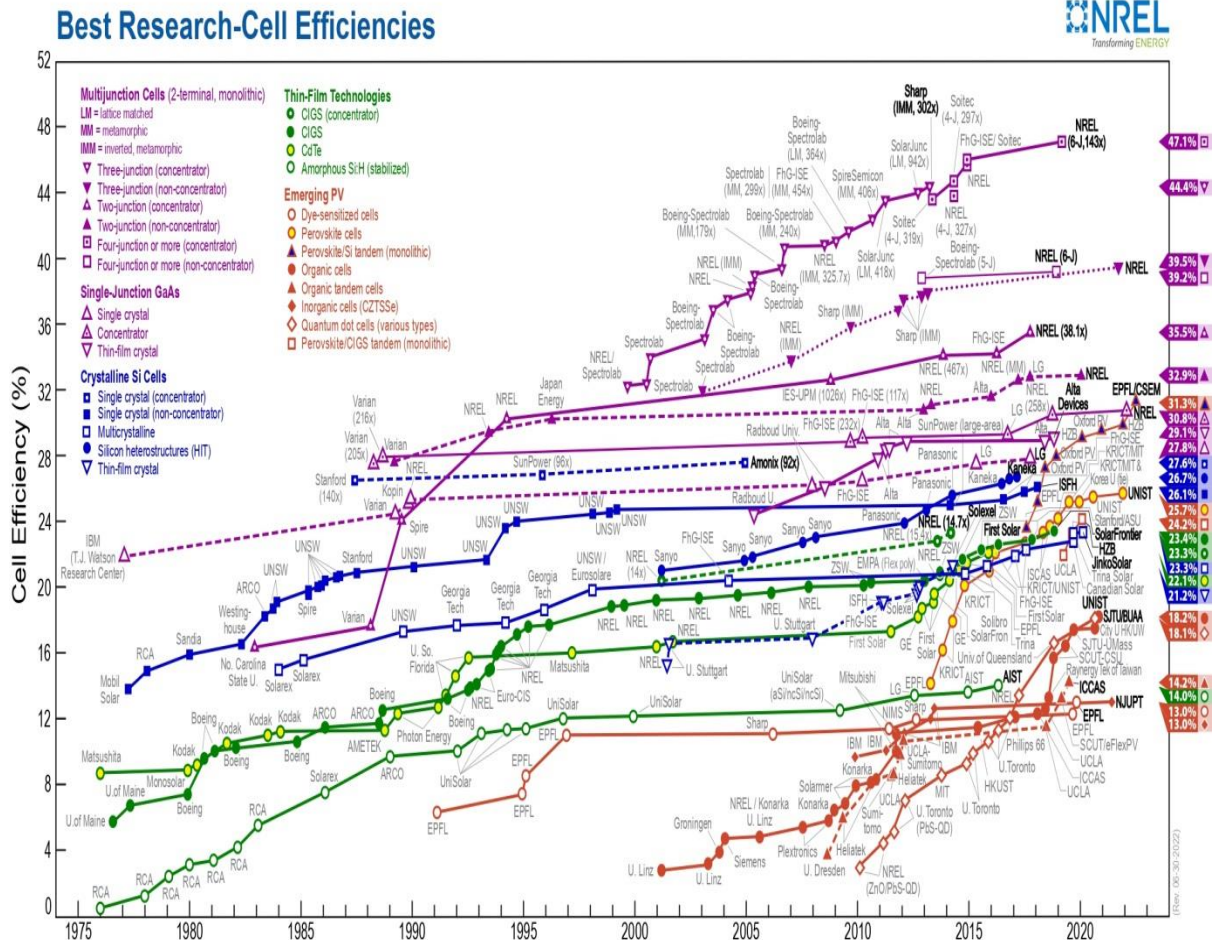


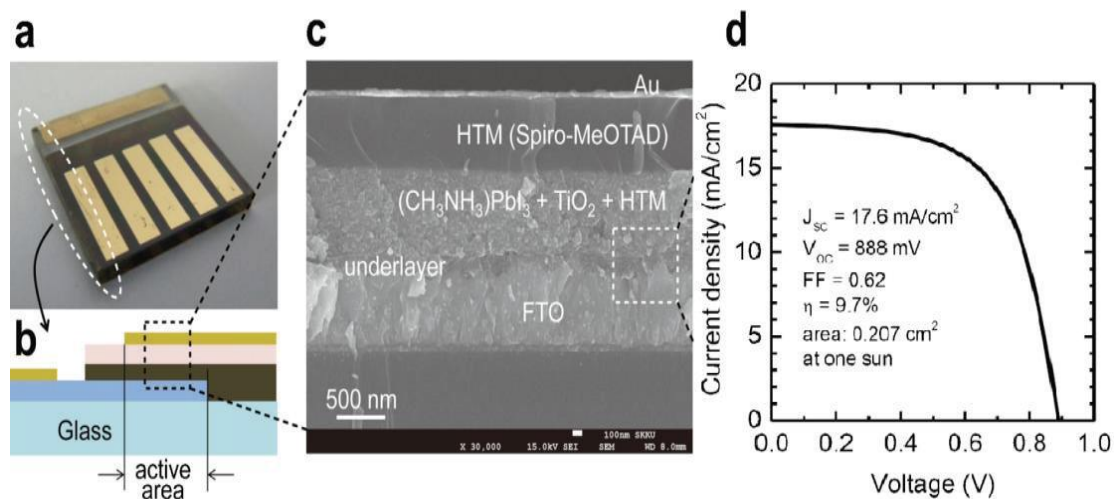
Figure I.1 : Graphique du rendement record des cellules solaires. Publié par le NREL le 15/10/2022.[45]

Le graphique peut être divisé en trois parties en fonction de rendement. La partie médiane regroupe les cellules solaires classiques à mono-jonction basées sur le Si cristallin et le GaAs, ainsi que les technologies à couche mince (c'est-à-dire CIGS, CdTe, Si amorphe). Ces technologies aboutissent aujourd'hui à des rendements allant de 21 à 27 %. Le haut de la figure est occupé par les cellules solaires à multi-jonctions. Ces dispositifs donnent le meilleur rendement (jusqu'à 47%) mais sont très coûteux. La partie inférieure rassemble les technologies émergentes dont les rendements sont les plus faibles mais dont le coût est potentiellement très bas : les cellules solaires organiques et sensibilisées par des colorants et, plus récemment, les cellules solaires à quantum dot et à pérovskites. Si les trois premières atteignent des rendements d'environ 13-18%, les dispositifs à pérovskites ont montré une augmentation spectaculaire de leurs rendements pour atteindre, aujourd'hui, plus de 25.7%.



### I.1.4 Bref aperçu de l'évolution des cellules solaires en pérovskite

Plusieurs publications sont parues ces dernières années pour documenter les progrès des cellules solaires en pérovskite. En 2009, La cellule solaire à pérovskite a été signalée pour la première fois par le professeur Miyasaka et al. [46]. Dans ce travail, ils ont adopté la pérovskite organo-plombée comme colorant adsorbé sur le  $\text{TiO}_2$  pour former une photo-électrode (anode), et le  $\text{SnO}_2$  dopé F revêtu de platine comme contre-électrode (cathode). La cathode et l'anode ont été placées dans une membrane de séparation de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et le milieu a été empli d'une solution d'électrolyte organique contenant un halogénure de lithium et un halogène. Les PCE obtenus étaient de 3.81% pour le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et de 3.31% pour le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . Les dispositifs ne sont pas très stables (durée de vie de quelques minutes). Nous savions déjà que l'électrolyte liquide était néfaste à la stabilité du dispositif, les pérovskites hybrides étant très sensibles à l'eau.

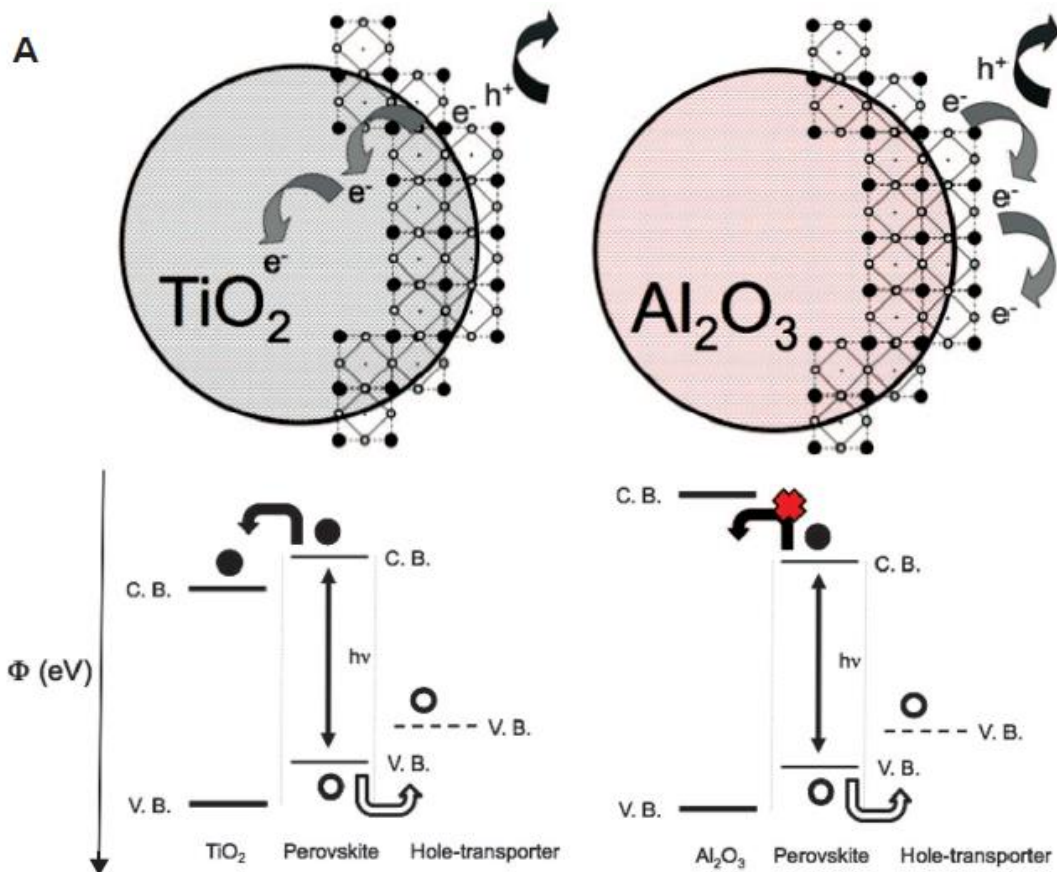


**Figure 1.2 :** Dispositif de cellules solaires sensibilisées à la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et ses caractéristiques photovoltaïques. (a) Dispositif réel à l'état solide. (b) Structure en coupe transversale du dispositif. (c) Image SEM en coupe transversale du dispositif. (d) Densité de photo-courant en fonction de la tension.[47]

En 2011, Park et al. ont déposé une couche de quantum dots de pérovskite de 3.6  $\mu\text{m}$  sur du  $\text{TiO}_2$  et ont préparé une cellule solaire stimulée par les quantum dots basée sur la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  comme stimulateur. Le rendement de conversion a atteint 6.54 %, mais il s'est dégradé à 80 % en 10 minutes.[48]

En 2012, M. Grätzel et N.G. Park ont présenté une cellule solaire à hétérojonction utilisant des nanoparticules de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  comme capteurs de

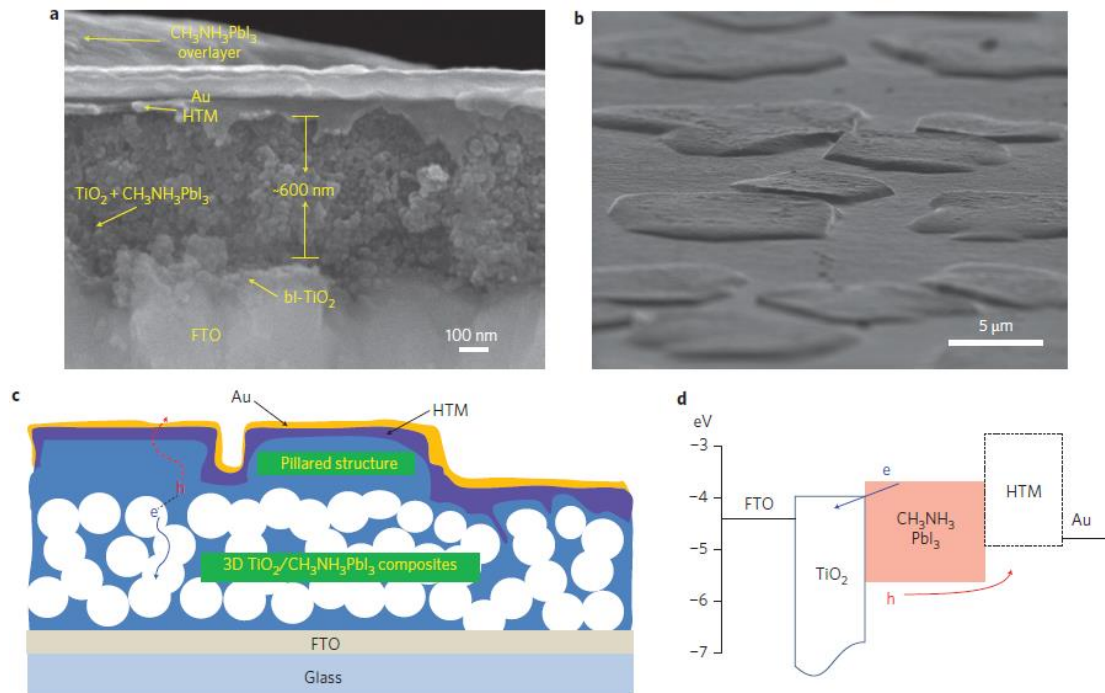
lumière et introduisant le 2,2',7,7'-tétrakis-(N,N-di-p-méthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène (spiro-OMeTAD) comme matériau de transport de trous pour remplacer l'électrolyte liquide (Figure I.2). Cette avancée a permis d'augmenter le rendement de conversion de l'énergie jusqu'à 9.7 %.[47]. Un champ de recherche nouveau sur les PSC à l'état solide a été créé. Au cours de cette même année, le groupe de Henry J. Snaith a réalisé des cellules solaires où le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux était remplacé par de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mésoporeux comme composant transparent de type N afin d'étudier leurs performances. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a une large bande interdite (7-9 eV), ce qui permet à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'agir comme un " scaffold " de pérovskite avec un revêtement minéral. (Figure I.3) Cela favorise l'amélioration de la vitesse de transfert des électrons et de la tension en circuit ouvert. En fin de compte, le PCE des PSCs a augmenté à 10.9%. [49]



**Figure I.3 :** Schéma illustrant le transfert et le transport de charges dans une cellule solaire  $\text{TiO}_2$  sensibilisée par la pérovskite (à gauche) et une cellule solaire à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sans injection (à droite) ; une représentation du paysage énergétique est donnée ci-dessous, les électrons étant représentés par des cercles pleins et les trous par des cercles ouverts. [49]



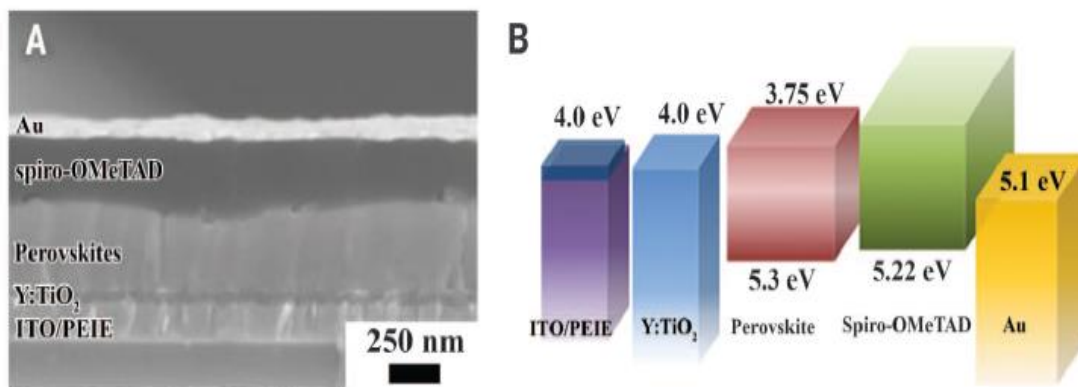
Un an plus tard, M. Grätzel et S. Seok introduisent une architecture de type sandwich en couches, qui comprend un nanocomposite tridimensionnel bicontinué de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (mp), avec de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  comme capteur de lumière, et un conducteur de trous polymère ; l'image MEB, le schéma du dispositif et le diagramme du niveau d'énergie de la cellule sont présentés à la figure I.4. L'utilisation d'un conducteur de trous polymère a amélioré les performances des cellules solaires, donnant un rendement de conversion de 12 % dans des conditions standard AM 1.5.[50]. Par la suite, H. Snaith et ses coauteurs ont introduit la cellule solaire à hétérojonction planaire simple (sans nanostructures complexes) incorporant la pérovskite déposée en phase vapeur comme couche absorbeur de lumière. Ils ont pu atteindre un rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique de plus de 15.4 %. [51]



**Figure I.4 :** *a) Image SEM en coupe d'une cellule solaire hybride inorganique-organique à hétérojonction. b) image SEM de la surface du film mp-TiO<sub>2</sub> revêtu de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. c) schéma de l'architecture du dispositif. d) niveaux d'énergie pour TiO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> et le HTM. [50]*

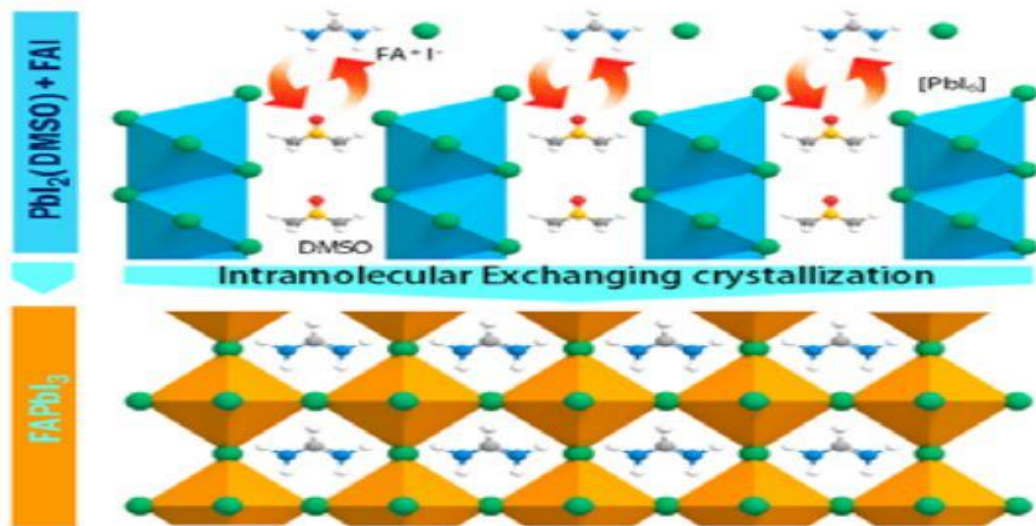
En 2014, le groupe de Y. Yang a fabriqué une cellule solaire à pérovskite avec un rendement élevé d'environ 19.3 % en améliorant le canal de transport des électrons en dopant le  $\text{TiO}_2$  avec de l'yttrium pour former l'ETL Y- $\text{TiO}_2$ , et en modifiant l'ITO

avec de la polyéthylèneimineéthoxylée (PEIE) pour réduire la fonction de travail de l'ITO.[52] La structure du dispositif et le niveau d'énergie de chaque couche fonctionnelle sont présentés dans la figure I.5. Ils ont également étudié la stabilité de leurs cellules solaires en pérovskite. Lorsque la cellule était placée dans de l'air sec ou de l'azote, l'efficacité du dispositif maintenait 80 % de la performance initiale en 24 heures, mais ne maintenait que 20 % de l'efficacité initiale après 6 jours de stockage dans de l'air sec ou de l'azote. Dans ce cas, des techniques de stabilisation seront nécessaires pour l'utilisation pratique de ces cellules solaires en pérovskite.



**Figure I.5 :** A) Images SEM en coupes transversales du dispositif de la cellule et B) diagramme du niveau d'énergie de chaque couche du dispositif. [52]

En 2015, le Prof. Seok et al. ont rapporté une approche pour déposer des films FAPbI<sub>3</sub> de haute qualité, impliquant la cristallisation de FAPbI<sub>3</sub> par l'échange intramoléculaire direct de molécules de diméthylsulfoxyde (DMSO) intercalées dans PbI<sub>2</sub> avec de l'iodure de formamidinium (FAI) (Figure I.6). Le dispositif champion avait un rendement supérieure à 20.2 %.[53] Cet article a suscité une grande attention sur la pérovskite FAPbI<sub>3</sub>, dont la bande interdite permettait d'absorber plus largement le spectre solaire (1.48 eV), une meilleure stabilité thermique et le potentiel de produire des cellules solaires très efficaces.



**Figure I.6 :** Schéma de la cristallisation de la pérovskite FAPbI<sub>3</sub> impliquant l'échange intramoléculaire direct de molécules de DMSO intercalées dans PbI<sub>2</sub> avec de l'iodure de formamidine (FAI). Les molécules de DMSO sont intercalées entre des couches octaédriques de [PbI<sub>6</sub>] à bords partagés. [53]

En 2017, le groupe du professeur Seok a encore amélioré le rendement à 22.1 % en introduisant des ions d'iodure supplémentaires dans la solution de précurseur, ce qui a réduit les défauts profonds.[54]. Comme nous le savons, le FAPbI<sub>3</sub> pur présente un sérieux problème d'instabilité de phase car la phase  $\alpha$ -pérovskite noire se transforme spontanément en phase  $\delta$ -photo-inactive jaune à température ambiante, même lors d'un stockage sous vide ou sous gaz inerte [55]. Pour résoudre ce problème, le cation inorganique Cs<sup>+</sup> a été utilisé au préliminaire pour améliorer la stabilité thermique et hygrométrique de la couche de FAPbI<sub>3</sub> par les groupes du professeur N.G. Park et du professeur M. Grätzel.[56], [57].

En 2018, le record de rendement certifié a atteint 23.7 % [45] Il y a au moins deux articles publiés, qui ont montré un rendement des PSC supérieur à 23 % en 2018-2019 [58], [59]. Au début de l'année 2019, le seuil de rendement certifié a été atteint à 24.2%, puis à 25.2% à la fin de l'année. En 2020, les cellules solaires à pérovskite ont atteint un rendement de conversion (PCE) record de 25.5 % [45], comparable à celui des cellules solaires à base de silicium cristallin.

Actuellement, le rendement d'un PSC à mono-jonction atteint 25.7% [60], le rendement d'un PCE à cellules solaires tandem pérovskite/pérovskite est de 26.4%

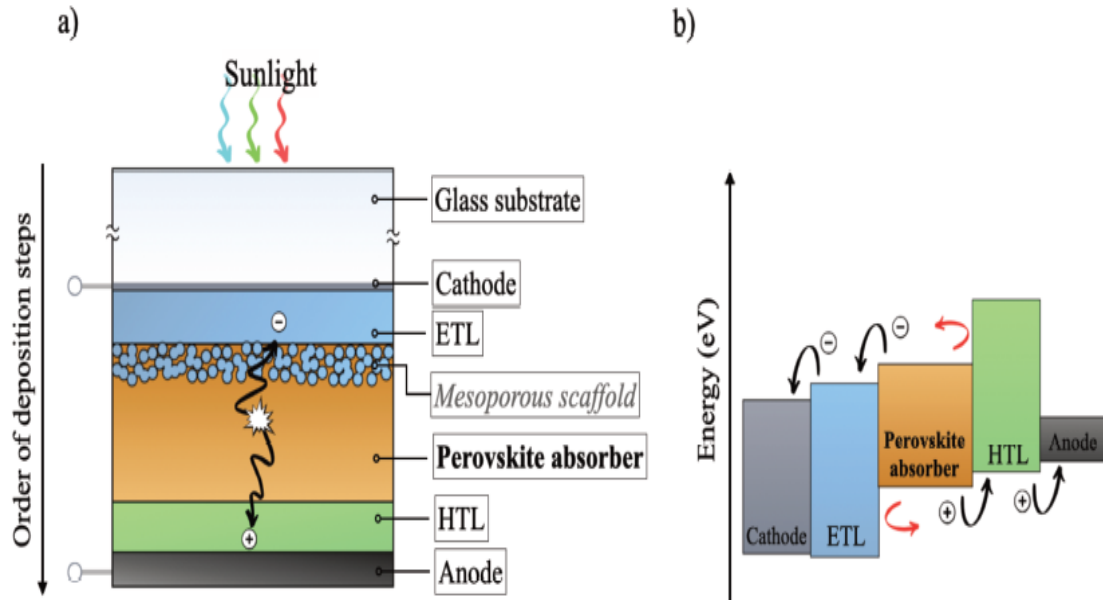
[61], et le rendement d'un à cellules solaires tandem pérovskite/silicium est de 29.80% [45]. Les PSC sont devenus les objets de recherche les plus populaires dans le domaine des cellules solaires en raison de leurs étonnantes propriétés photoélectriques, telles que leur grand coefficient d'absorption de la lumière [62], leur longue distance de transmission des porteurs [63], leur grand facteur de tolérance [64], la super flexibilité du film [65], leur processus de préparation simple et leur faible coût de production [66].

### **I.1.5 Fonctionnement des cellules solaires pérovskites**

Une cellule solaire pérovskite signifie une cellule qui utilise un composé à structure pérovskite comme matériau absorbeur de lumière. Les cellules pérovskites sont comparables aux jonctions pn (hétérojonctions) [67]. La figure I.7a présente une structure typique de PSCs. Il est élaboré sur un substrat en verre recouvert d'un côté d'une électrode conductrice transparente (qui peut être de l'oxyde d'étain dopé au fluor FTO ou de l'oxyde d'indium et d'étain ITO). Par-dessus, il y a ensuite une couche de transport d'électrons (ETL), une structure mésoporeuse (si nécessaire), un absorbeur pérovskite et une couche de transport de trous (HTL) avec un contact métallique, pour fermer électriquement le dispositif. La plupart de la lumière traverse les couches FTO et ETM à large bande interdite, avant d'être absorbée par la couche de pérovskite, qui se caractérise par une bande interdite étroite et un coefficient d'absorption élevé. Le photon absorbé génère un exciton (L'électron et le trou peuvent former un état lié que l'on appelle un Exciton) si l'énergie du photon est supérieure à la bande interdite du matériau pérovskite.

L'étape qui suit l'absorption du photon est la séparation de ces deux charges. Deux approches sont à prendre en compte : l'interaction coulombienne entre ces deux particules et la force motrice de la séparation. Le premier aspect dépend des propriétés du matériau à travers la constante diélectrique. Dans le cas des pérovskites à base d'halogénures organométalliques, les électrons et les trous sont considérés comme des charges libres en raison de la très faible énergie de liaison des excitons [69]. Le deuxième aspect est la séparation des charges et ensuite la collecte, une force motrice est donc nécessaire. Elle peut être créée par un champ électrique ou par un gradient de la densité électronique. Pour les cellules solaires au silicium, il est obtenu par l'utilisation d'une jonction PN qui crée une région de déplétion. Dans le cas des

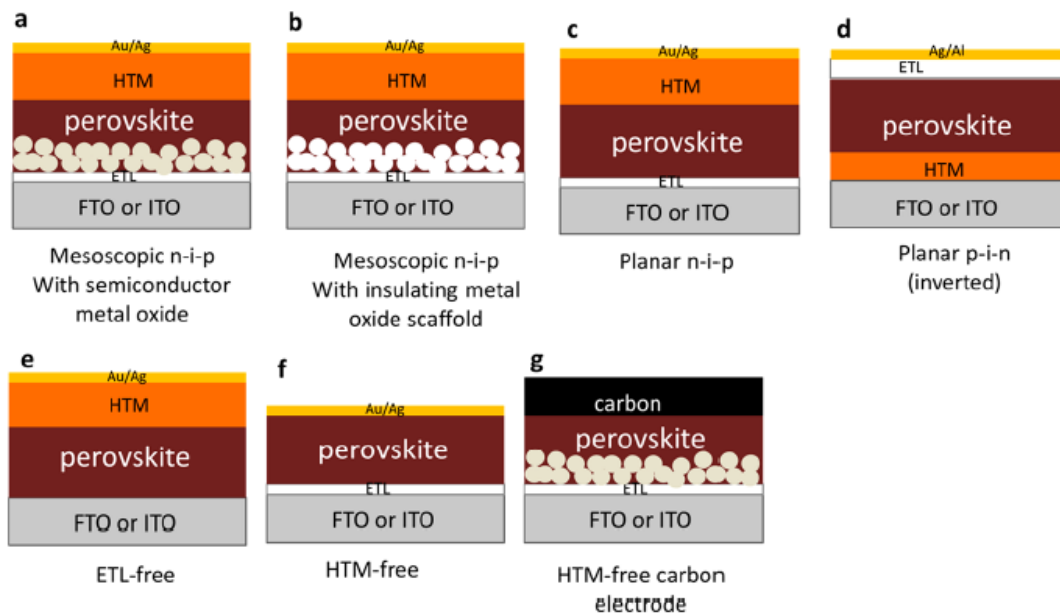
cellules solaires organiques et pérovskites, le décalage entre les fonctions de travail des couches interfaciales qui recouvrent le matériau photoactif est la force motrice [70].



**Figure I.7 :** a) Schéma de la cellule solaire standard à pérovskite mésoporeuse et b) alignement des bandes entre les couches. Sur l'image (b), les flèches noires montrent le transport des porteurs de la couche de pérovskite absorbante vers les couches de transport respectives (les électrons allant vers l'ETL et les trous vers l'HTL) ; les flèches rouges montrent les propriétés de blocage des couches sélectives (l'HTL bloquant les électrons et l'ETL bloquant les trous) [68]

Les électrons sont transportés vers l'ETL tandis que les trous sont transportés vers l'HTL. De là, les électrons sont transportés vers l'électrode transparente et les trous vers l'électrode métallique. L'électron se déplace ensuite dans le fil reliant les deux électrodes et un courant est produit par les électrons en mouvement. Pour mieux fonctionner, les matériaux photoactifs doivent être de bons semi-conducteurs avec une longue durée de vie des porteurs de charges. Il convient de noter que lors du transport, les porteurs de charges peuvent se recombiner de façon radiative ou non. Ce dernier phénomène est généralement caractérisé par une longueur de diffusion, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un porteur avant la recombinaison. Ce processus est représenté schématiquement sur la figure I.7b.

Avec le développement des PSCs, une grande diversité d'architectures de dispositifs a été inventée et elles sont résumées dans la figure I.8. l'ETL est placée face à la lumière solaire entrante : cette configuration est appelée n-i-p [72]. Si la position des deux couches d'extraction est inversée, de sorte que la HTL est déposée sur le FTO (donc face au soleil), la configuration est appelée p-i-n, ou cellule solaire pérovskite inversée [73], [74].



**Figure I.8 :** Différentes architectures pour les cellules solaires pérovskites. [71]

Dans l'architecture standard des cellules solaires à pérovskites (figure I.8a), les couches sélectives exposées à la lumière solaire (ETL dans le cas d'un dispositif standard ou HTL dans le cas d'un dispositif inversé) doivent répondre aux critères suivants : (i) avoir une bonne transmittance optique, car dans les conditions de fonctionnement, la lumière du soleil les traversera avant d'atteindre la pérovskite, ce qui se manifeste par une large bande interdite et une réflectivité minimale dans la gamme du spectre solaire ; (ii) une conductivité électrique élevée ; (iii) un alignement de bande adéquat avec la couche de pérovskite de sorte qu'un type de porteurs soit extrait (par exemple, des électrons à l'interface pérovskite/ETL) tandis que l'autre type de porteurs est bloqué (trous à la même interface) [75]. Les couches inférieures d'extraction (HTL dans l'architecture standard du dispositif et ETL dans le dispositif inversé) ont des exigences similaires, à la différence qu'elles n'ont pas besoin d'être transparentes. Cependant, leurs conditions de préparation ne doivent pas être nocives



pour la pérovskite (car dans la production de la cellule solaire, elles seront déposées sur la pérovskite).

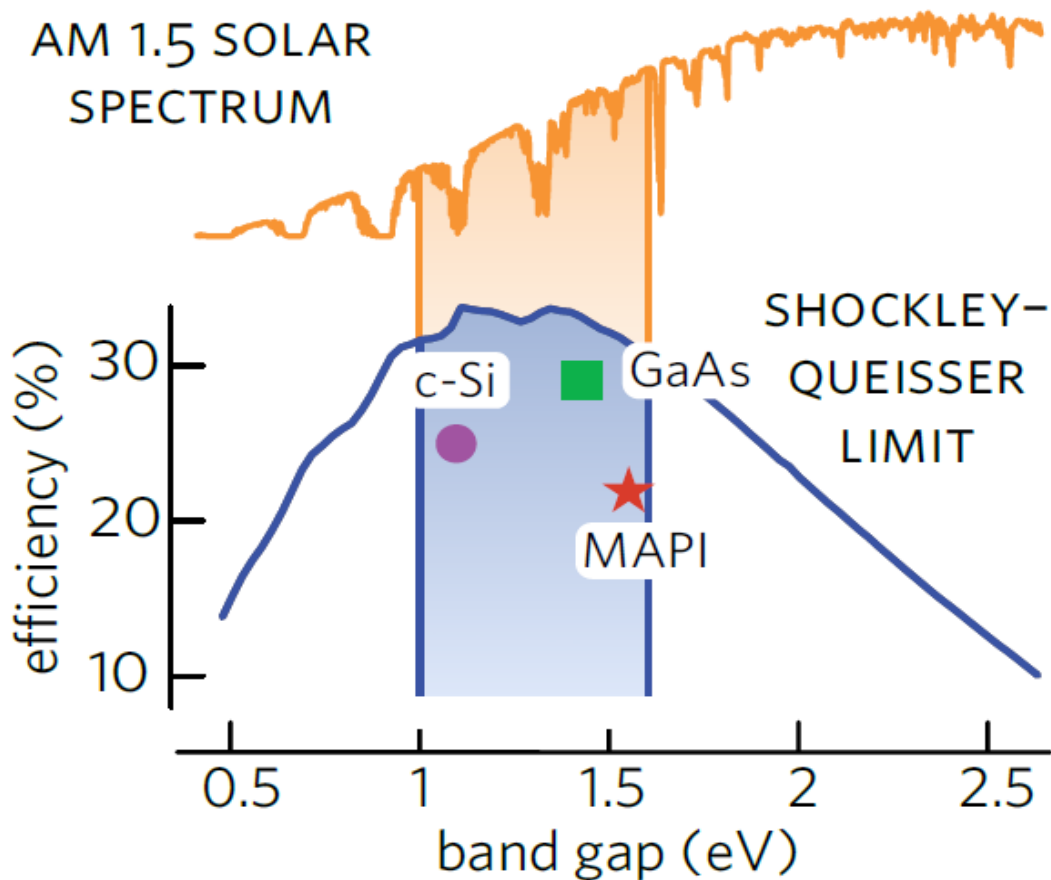
Comme on le voit sur les figures I.8a, I.8b et I.8g, un squelette mésoporeux est également présent dans la cellule solaire [76]. Cette couche a été utilisée pour augmenter la surface de contact entre l'ETL et la pérovskite afin d'améliorer l'extraction des électrons. Cependant, en raison du caractère ambipolaire de la pérovskite et des grandes longueurs de diffusion, cette couche est souvent omise sans perte significative de rendement, principalement pour minimiser les étapes et les coûts de production (ces couches mésoporeuses nécessitent généralement un traitement par séchage à haute température). Lorsque la couche mésoporeuse n'est pas présente, l'empilement solaire est décrit comme planaire (figure I.8c, I.8d, I.8e, I.8f) [77], [78]

### **I.1.6 Propriétés souhaitées de l'absorbeur solaire**

Comme le rendement dépend de plusieurs facteurs externes, tels que la méthode de dépôt, la qualité des précurseurs et l'architecture du dispositif, il est délicat de prévoir les performances d'un absorbeur solaire nouveau dans la pratique. En revanche, les études sur les matériaux solaires les plus performants ont permis de définir un certain nombre de propriétés essentielles susceptibles d'aboutir à des dispositifs efficaces [79]. Comme ces propriétés intrinsèques feront partie de celles recherchées ou estimées dans cette thèse, cette section a également pour but de définir les valeurs cibles et les intervalles pour ces propriétés afin d'obtenir l'absorbeur solaire le plus idéal.

#### **I.1.6.1 La bande interdite**

La bande interdite est peut-être la propriété fondamentale la plus importante d'un absorbeur solaire. Tout d'abord, la valeur de la bande interdite a une influence significative sur le rendement maximal de la cellule solaire. La théorie de Shockley-Queisser (SQ) [80] fournit un premier aperçu de ce qui est nécessaire : une certaine bande interdite selon que l'on s'oriente vers une cellule à mono-jonction, tandem ou même triple. Basé sur l'idée d'un équilibre détaillé entre l'absorption et l'émission de lumière, le modèle SQ [80] est une méthode fréquemment utilisée pour déterminer la limite de rendement d'une cellule solaire à mono-jonction.



*Figure I.9 : La gamme idéale des bandes interdites des absorbeurs photovoltaïques projetée sur le spectre solaire AM 1,5 (en jaune), ainsi que la limite de Shockley-Queisser (en bleu).*

[89]

Outre ses résultats immédiats, la technique SQ offre la possibilité d'étendre et d'adapter la théorie détaillée de l'équilibrage à une variété de cas non couverts par l'étude originale. Les cellules solaires à multijonctions, [81], [82] les convertisseurs de fluorescence, [83] les cellules solaires organiques, [84], [85] ou d'autres formes de cellules solaires à porteurs chauds et à production d'exciton multiple sont des exemples de ces situations. [86–88]. D'une manière générale, on peut considérer que la meilleure plage pour une cellule solaire à mono-jonction se situe entre 1.0 eV et 1.6 eV, ce qui correspond à l'endroit où la limite SQ est la plus élevée. Cependant, étant donné que très peu d'absorbeurs solaires proposés ont réellement montré des rendements de cellule proches de la limite thermodynamique, cette plage d'orientation peut être définie de manière assez vague.



Le silicium cristallin, le GaAs et l'iodure de plomb méthylammonium, parfois appelé MAPI, sont les trois principaux absorbeurs solaires indiqués à la figure I.9, ainsi que leur rendement maximal actuel à la limite de la SQ. Chacun d'entre eux est important à différents égards : le silicium est le matériau le plus couramment utilisé pour les panneaux solaires commerciaux, le GaAs présente le rendement à une mono-jonction le plus élevé, et le MAPI et la famille des pérovskites apparentées connaissent une augmentation extrêmement rapide de leur rendement. Cependant, tous présentent une bande interdite fondamentale située dans la plage idéale de 1.0 eV à 1.6 eV ou à proximité de celle-ci et enregistrent des rendements de cellule supérieurs à 20 %.

La nature de la bande interdite dans l'espace réciproque, à savoir si elle est directe ou indirecte, est la deuxième caractéristique cruciale. Elle a un impact majeur sur deux facteurs : la voie de recombinaison primaire et l'absorption. Par rapport aux bandes interdites indirectes, les matériaux à bande interdite directe sont capables d'absorber la lumière plus rapidement et plus facilement, car il suffit que l'énergie du photon corresponde à l'énergie de la bande interdite, souvent sans interaction avec les phonons [90]. Cela permet de fabriquer des cellules photovoltaïques plus fines avec moins de matériau absorbeur et un poids plus faible.

Les matériaux à bande interdite directe, en revanche, souffrent d'une recombinaison plus rapide/facile, car les électrons de la bande de conduction peuvent retourner à leur bande de valence plus rapidement que les matériaux à bande interdite indirecte. [91]. Le silicium, dont la bande interdite est indirecte, est le matériau le plus souvent utilisé pour les systèmes photovoltaïques commerciaux. Par conséquent, les cellules photovoltaïques en silicium cristallin sont beaucoup plus épaisses que leurs homologues à bande interdite directe (CdTE, CIGS, etc.).

### **I.1.6.2 L'absorption optique**

Étant donné que la capture de la lumière et la photoexcitation sont des conditions préalables à tous les autres processus dans la cellule solaire, une forte absorption optique est une caractéristique cruciale que doit posséder la couche absorbante solaire. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un milieu optique quantifie son absorption de la lumière. Il est défini par la quantité de puissance absorbée par unité

de longueur du milieu. Si le rayonnement se déplace dans la direction  $z$  et que l'intensité (puissance optique par unité de surface) à la position  $z$  est  $I(z)$ , la diminution de l'intensité dans une tranche d'épaisseur croissante  $dz$  peut être calculée comme suit : [92]

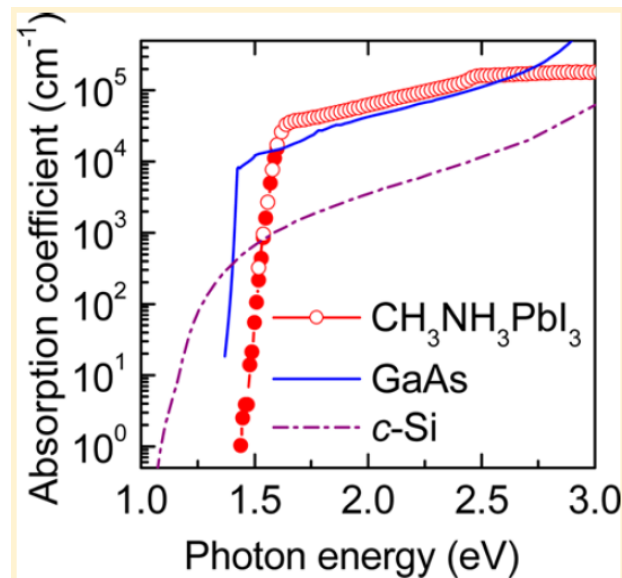
$$dI = -\alpha dz \times I(z) \quad (\text{I.1})$$

On peut l'intégrer pour obtenir la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{I.2})$$

Où  $I_0$  représente l'intensité optique à  $z = 0$ .

Le terme "longueur d'absorption" fait référence à la quantité  $L_\alpha = \alpha^{-1}$ . Elle désigne la taille typique de la couche absorbante nécessaire pour collecter tous les photons du spectre solaire [90]. L'absorptivité du dispositif est améliorée en augmentant l'épaisseur de la couche active, mais d'autres problèmes opérationnels se posent. Pour atteindre des rendements élevés, un absorbeur solaire doit avoir une forte absorption optique, ce qui est démontré par un bord d'absorption abrupt dans le coefficient d'absorption,  $\alpha$ , supérieur à  $10^4$ - $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (figure I.10) [93][67].



**Figure I.10 :** Coefficients d'absorption pour trois absorbeurs champions c-Si, GaAs et MAPbI<sub>3</sub>. [93]

En tant que semi-conducteurs à bande interdite directe avec une forte absorption et un bord d'absorption net (retard minimal dans la montée vers un coefficient

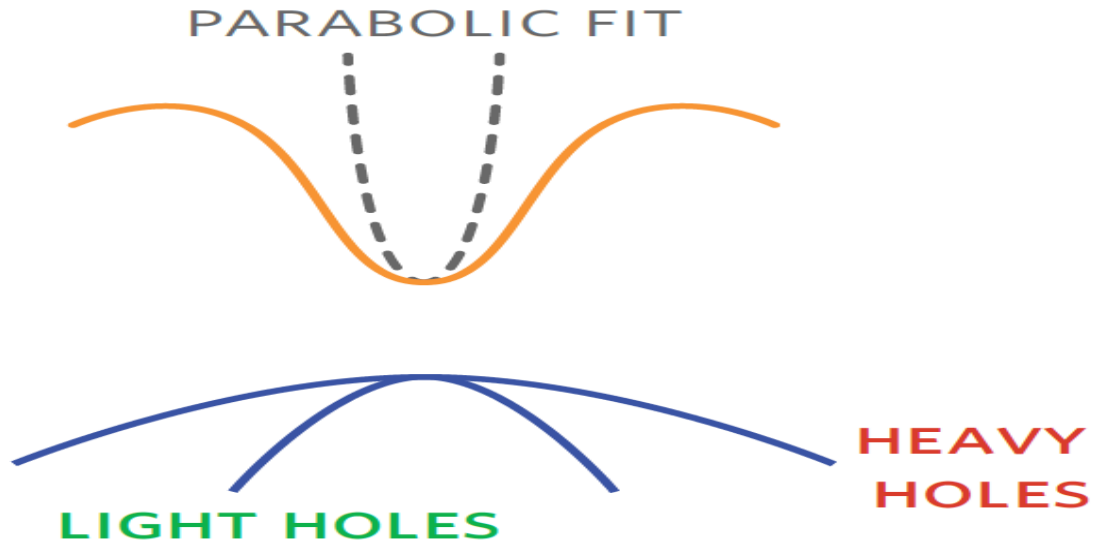
d'absorption élevé une fois au-dessus de l'énergie de la bande interdite), le GaAs et le MAPI agissent de manière similaire à la nature d'absorbeur idéal utilisée pour la limite SQ. En revanche, le c-Si, un semi-conducteur à gap indirect, présente un coefficient d'absorption de  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  dans la plage spectrale importante de 1 eV à 3 eV, ce qui fait qu'il est généralement considéré comme un mauvais absorbeur optique [93].

Les cellules utilisant le c-Si comme absorbeur nécessitent des couches plus épaisses que celles en GaAs ou en MAPI afin d'atteindre des rendements élevés. Cela limite la flexibilité de l'architecture de la cellule et augmente considérablement la contribution de la couche d'absorption au coût total de la cellule. Cependant, les matériaux à bande interdite indirecte peuvent encore fonctionner correctement si une transition directe avec l'énergie idéale est également présente, comme l'ont souligné Yu et Zunger[94].

### **I.1.6.3 Propriétés de transport des porteurs**

La paire électron-trou qui en résulte doit se séparer pour que les porteurs sortent de la cellule avant de pouvoir se recombiner après que la photogénération a eu lieu dans la couche absorbante. Les mobilités des porteurs,  $\mu$ , qui indiquent la facilité avec laquelle le porteur peut se déplacer dans le matériau, sont la principale caractéristique intrinsèque contrôlant la capacité de cette séparation dans les semi-conducteurs. Une mobilité plus élevée se traduira donc presque toujours par une meilleure performance du dispositif photovoltaïque, que ce soit en permettant la séparation électron-trou ou en permettant aux porteurs de diffuser à travers le matériau vers d'autres couches, augmentant le courant disponible et présentant des résistances plus faibles.

Bien que de nombreux facteurs internes et externes affectent la mobilité, tels que la diffusion par des défauts, des phonons et d'autres porteurs, la principale dépendance inhérente est la dispersion de la structure de bande électronique. Une courbure ou une dispersion plus importante entraîne des masses effectives plus faibles et, par conséquent, des mobilités de porteurs de charge plus élevées. (Figure I.11)



*Figure I.11 : Schéma de la structure de bande illustrant la relation entre des masses effectives plus petites et une dispersion de bande accrue (courbure).[89]*

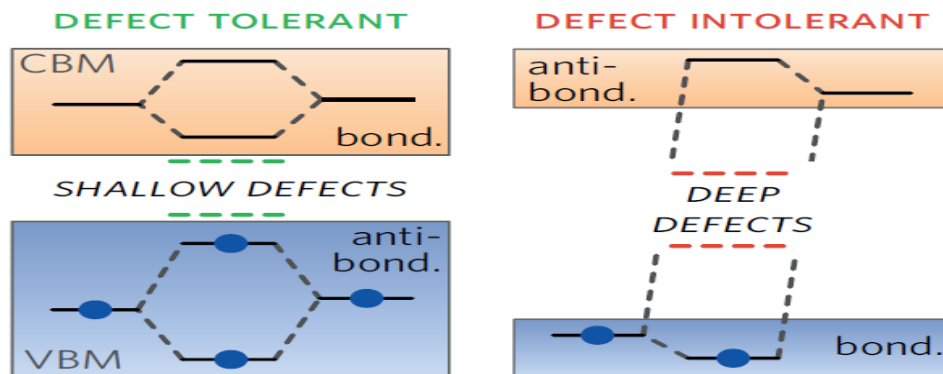
D'autres caractéristiques de transport peuvent également être pertinentes pour des dispositifs particuliers. Par exemple, les durées de vie des porteurs minoritaires et les longueurs de diffusion des porteurs associés (essentiellement le libre parcours moyen des porteurs) peuvent présenter un intérêt particulier car elles sont souvent fortement affectées par la diffusion et le piégeage des défauts. Les longues durées de vie des porteurs peuvent être une forte indication d'une interférence minimale des défauts et d'une recombinaison SRH supprimée, ce qui en fait une propriété de dispositif hautement souhaitée [79], [95], [96]. Pour réduire la probabilité de recombinaison, les longueurs de diffusion des porteurs, en particulier, devraient idéalement être à l'échelle de l'épaisseur de l'absorbeur.

#### **I.1.6.4 Tolérance aux défauts**

La tolérance aux défauts est un concept relativement nouveau dans la recherche sur le photovoltaïque. Zakutayev et al [97], définissent la tolérance aux défauts comme la capacité d'un semi-conducteur à conserver ses propriétés en présence de défauts cristallographiques. La tolérance aux défauts est donc, d'une certaine manière, une compilation de plusieurs caractéristiques bénéfiques, telles que l'augmentation des durées de vie et des mobilités des porteurs, ainsi que d'autres signes de faible recombinaison non radiative. Cependant, dans les calculs théoriques des défauts, elle est également démontrée par l'absence d'états de défaut significatifs "profonds" à

l'intérieur de la bande interdite qui pourraient fonctionner comme des centres de recombinaison SRH [79].

Bien que la théorie qui explique la tolérance aux défauts soit encore en cours de développement, une idée fondamentale qui a été avancée est que les états de défaut qui entraînent des liaisons vacantes (comme les lacunes) dans les bandes de volume et hors de la bande interdite sont repoussés par l'existence d'interactions d'anti liaison en haut de la bande de valence et d'interactions de liaison en bas de la bande de conduction (la tendance opposée à celle prévue par un simple argument de liaison dans d'autres semi-conducteurs comme le silicium) [97], [98]. Il a été expliqué, en particulier, que toute liaison vacante générée à la suite de défauts de lacunes produirait des états peu profonds près des bords de la bande plutôt que des états profonds au centre de la bande interdite. Ce type de structure électronique (illustré à la figure I.12) est le résultat soit de la répulsion **d-p** dans les chalcopyrites [99] et  $\text{Cu}_3\text{N}$  [97], soit de l'existence d'états **s** occupés dans la bande de valence, ce qui est typique des cations à paire unique comme  $\text{Sn}^{2+}$  [28],  $\text{Pb}^{2+}$  [79], [100],  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  [101], [102]; par conséquent, ces types de composés sont aujourd'hui cruciaux pour l'étude de la structure électronique [89].



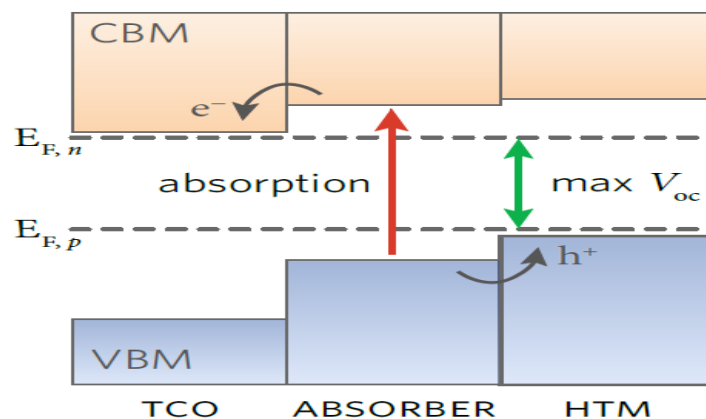
*Figure I.12 : L'importance de la structure de liaison sur la tolérance aux défauts. [89]*

### I.1.6.5 Alignement des bandes

L'extraction des porteurs de charge à travers les différentes couches des dispositifs optoélectroniques est liée à l'alignement des bandes, qui est un critère de performance crucial. Afin de préserver un alignement de bande favorable avec

l'absorbeur photovoltaïque, il est primordial de choisir soigneusement les matériaux de contact des électrons et des trous lors de la fabrication des systèmes solaires. La réalisation d'un alignement de bande efficace améliorera la tension de circuit ouvert et favorisera le transport optimal des porteurs (Figure I.13) [89].

Des contacts inefficaces peuvent se produire lorsque les énergies des bandes sont trop différentes les unes des autres. Il en résulte des barrières énergétiques au transfert de charge entre les deux matériaux, ce qui augmente les résistances parasites aux interfaces des couches et réduit l'efficacité globale du dispositif. En outre, si les couches de contact ne sont pas correctement orientées, la différence de potentiel globale de la cellule peut être sensiblement limitée par les contacts plutôt que par l'absorbeur, ce qui entraîne une perte de  $V_{oc}$  globale [103]. Un alignement étroit avec des contacts omniprésents ou régulièrement utilisés, tels que le TCO dopé F, le  $\text{SnO}_2$  ou la couche tampon CdS, est particulièrement souhaité lorsque cela est possible, car il permet une intégration avec les structures de cellules actuellement utilisées, réduisant potentiellement la difficulté de fabrication et de traitement.



**Figure I.13 :** Diagramme d'alignement de bande d'une cellule solaire. Le niveau de Fermi des couches d'oxyde conducteur transparent (TCO) de type n et de matériau de transport de trous (HTM) de type p est désigné par  $E_{F,n}$  et  $E_{F,p}$ , respectivement. [89]

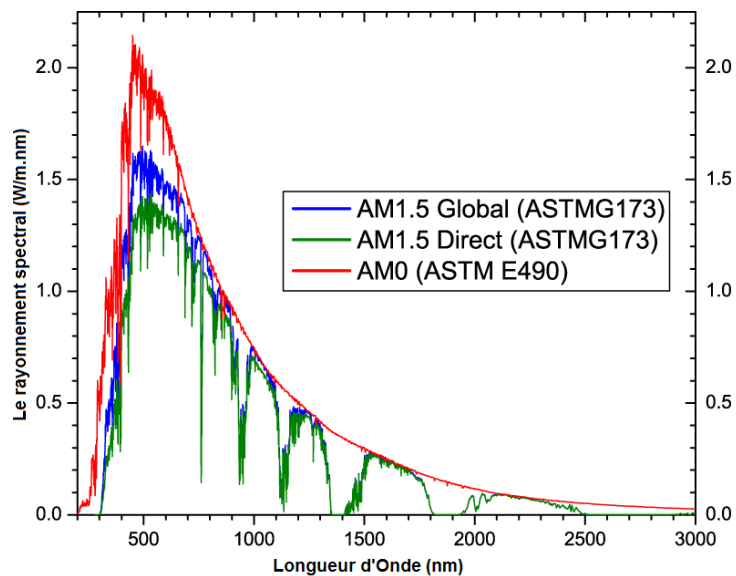
### I.1.7 Caractérisations des cellules solaires

#### I.1.7.1 Irradiation spectrale solaire standard

Afin de créer des dispositifs photovoltaïques capables de transformer efficacement l'énergie solaire en énergie électrique utile, des recherches sont menées sur les cellules solaires. Un spectre standard a été créé pour déterminer les propriétés

des cellules solaires et pour permettre la comparaison des dispositifs préparés dans différents laboratoires, car le spectre solaire réel reçu par un dispositif diffère en fonction du climat, de la saison, de l'heure de la journée et de l'emplacement.

L'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) normalise le spectre. Selon la norme ASTM E 490 et désigné par la masse d'air zéro (AM0) dans la figure I.14, le spectre solaire utilisé pour les applications interplanétaires a une puissance intégrée de  $1366.1 \text{ W. m}^{-2}$ . L'irradiance du spectre solaire est réduite en raison de l'absorption et de la diffusion atmosphérique. La norme AM1.5G (globale) de l'ASTM G173 est utilisée pour les applications terrestres, y compris la lumière directe et diffuse, dans le cas d'un angle zénithal de  $48.2^\circ$ . La puissance spectrale intégrée de l'AM1.5G est mesurée à  $1000 \text{ W. m}^{-2}$ . Pour les applications terrestres, le spectre AM1.5D, qui est également basé sur la norme ASTM G173, ne contient que de la lumière directe. La puissance intégrée est de  $888 \text{ W.m}^{-2}$  [104].



**Figure I.14 :** Spectres d'irradiation solaire de référence selon les normes de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM).

### I.1.7.2 Caractéristiques courant-tension :

La mesure du courant par rapport à la tension est l'une des mesures les plus importantes et les plus fondamentales dans les dispositifs à semi-conducteurs. Elle est déterminée en modifiant la tension à l'intérieur de l'appareil pendant que le courant le traverse.

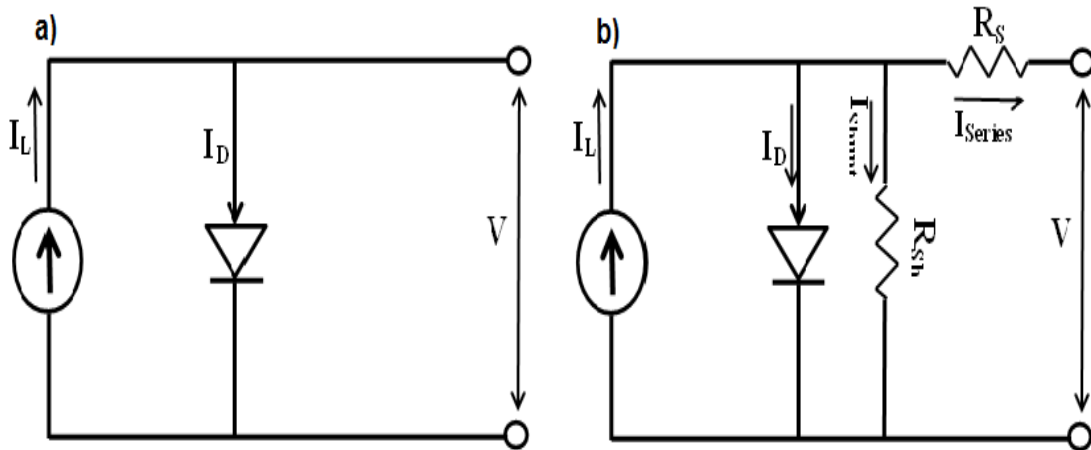


Figure I.15 : Le circuit équivalent d'une cellule solaire : (a) idéal et (b) pratique.

Il est préférable de comprendre le fonctionnement du modèle de circuit équivalent de la cellule solaire avant de passer à la mesure du courant en fonction de la tension dans la cellule solaire, car cela permettra de comprendre son fonctionnement. Le circuit correspondant à une cellule solaire est illustré à la Figure I.15.

Une cellule solaire idéale peut être représentée par le circuit équivalent d'une source de courant en parallèle avec une diode, comme le montre la figure I.15 a.  $I_L$  est le courant photo-généré, qui dépend uniquement de l'intensité lumineuse.  $I_D$  représente le courant de la diode, qui peut être manipulé par la tension externe  $V$ . Le courant de sortie,  $I$ , est la combinaison de  $I_L$  et  $I_D$ , comme le montre l'équation suivante:

$$I = I_L - I_D = I_L - I_0 \left[ e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right] \quad (\text{I.3})$$

où  $I$  est le courant de sortie,  $I_0$  le courant de saturation inverse de la diode,  $V$  la tension,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $q$  la charge de l'électron.

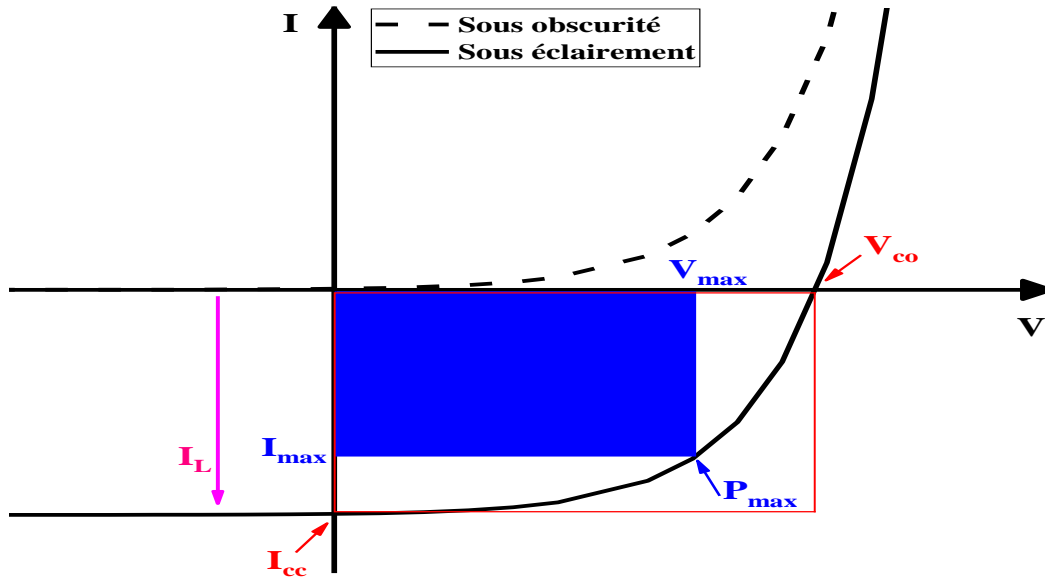


En réalité, aucune cellule solaire n'est parfaite. Par exemple, certains défauts tels que les trous d'épingle et les pièges peuvent favoriser considérablement les centres de recombinaison et entraîner des fuites de courant indésirables. Lorsque les porteurs se déplacent de l'interface p-n à la couche tampon, puis finalement à l'électrode, la résistance série doit également être prise en compte. La figure I.15b illustre un véritable circuit analogue. Dans ce modèle, la valeur  $n$  contrôle le degré d'idéalité de la diode, et les résistances parasites  $R_s$  et  $R_{sh}$ , qui sont connectées au circuit en série et en parallèle, respectivement, sont également introduites. Le  $R_s$  représente une chute de tension non idéale, et le  $R_{sh}$  représente une fuite de courant dans le dispositif réel, l'équation correspondante est la suivante [105]:

$$I = I_L - I_0 \left[ e^{\frac{q(V+IR_s)}{nk_B T}} - 1 \right] - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (\text{I.4})$$

L'équation I.4 régit la réponse en courant d'un dispositif solaire dans l'obscurité et à la lumière.

La figure I.16 illustre la variation du courant en fonction de la tension (I-V) pour une cellule solaire typique et trace la courbe caractéristique  $I(V)$  de la cellule solaire à partir de l'équation (I.4). La courbe caractéristique est identique à celle d'une diode simple dans l'obscurité totale, et elle se déplace vers le bas sous l'éclairage d'une quantité égale au photo-courant  $I_L$ .  $I_{cc}$  et  $V_{co}$  sont respectivement le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert.



**Figure I.16 :** La courbe d'une cellule solaire typique sous éclairage (ligne) et dans l'obscurité (ligne pointillée).

Lorsque le dispositif est en circuit ouvert, ou lorsque les bornes ne sont pas reliées à un circuit externe, la tension entre les deux bornes des cellules solaires est appelée  $V_{co}$ . Pour produire un courant égal au photocourant  $I_{cc}$ , cette tension doit être délivrée à la diode dans le sens de la tension [104]. Elle provient de la relation suivante :

$$V_{co} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{I.5})$$

Lorsque le dispositif est en court-circuit, ou lorsque les bornes sont connectées mais qu'il n'y a pas de charge électrique, le courant circulant à travers les deux bornes est mesuré comme  $I_{cc}$ . La valeur d' $I_{cc}$  est largement influencée par l'intensité de la lumière incidente ainsi que par la mobilité des porteurs et le coefficient d'absorption optique. "L'équerrage" de la caractéristique J-V est mesuré par le facteur de forme FF, qui est déterminé par :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} I_{cc}} = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{co} I_{cc}} \quad (\text{I.6})$$

$V_{max}$  et  $I_{max}$  sont, par définition, la tension et le courant au point de fonctionnement optimal et  $P_{max}$  est la puissance maximale réalisable.

Le rendement d'une cellule solaire  $\eta$  est défini par le rapport entre la puissance de sortie maximale  $P_{max}$  et la puissance d'entrée énergétique liée à l'illumination  $P_{in}$  :

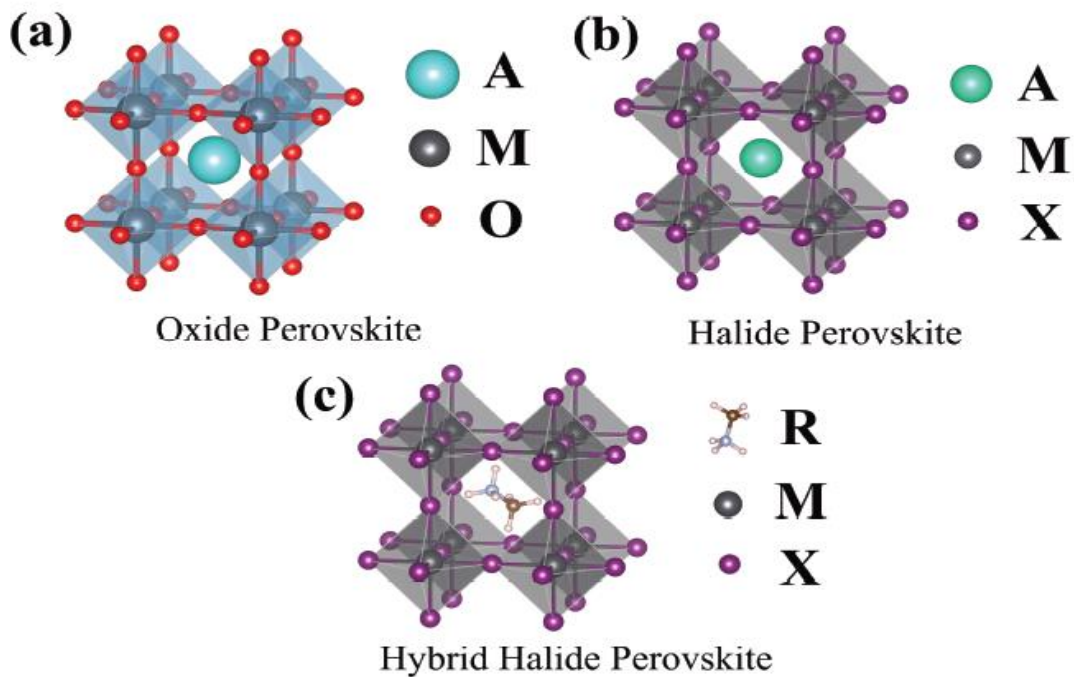
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{in}} \quad (I.7)$$

Il convient de noter que ce rendement dépend du spectre de la lumière incidente, de l'intensité lumineuse et de la température. C'est pourquoi des conditions de mesure standardisées sont utilisées pour comparer les performances des dispositifs solaires.

## I.2 Pérovskites

### I.2.1 Matériaux pérovskites

B. Kemmerer a fait la première découverte de pérovskite dans la mine d'Achmatovsk, dans les montagnes de l'Oural, en Russie, au cours d'une expédition en 1839. Gustav Rose (1798-1873), un minéralogiste allemand, l'étudia à nouveau en 1839. Cette première pérovskite est un minéral  $\text{CaTiO}_3$  de forme cubique et de couleur gris métallique. Gustav Rose a nommé ce minéral d'après le noble et minéralogiste russe Lev Alexeyevich Perovski (1792-1856), d'où le mot "Perovskite" est dérivé[106]. Par la suite, une classe de substances ayant la même structure cristalline que le  $\text{CaTiO}_3$  a reçu le nom de pérovskite. La "famille des pérovskites", qui ne comprenait à l'époque que des oxydes inorganiques, a ensuite été créée à la suite de la découverte de plusieurs autres oxydes de formule  $\text{AMO}_3$ , structurellement identiques au  $\text{CaTiO}_3$  (tels que  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{BaSnO}_3$ , etc.). La structure du  $\text{CaTiO}_3$  a été vérifiée pour la première fois en 1957 par la première étude aux rayons X d'un monocristal[107].



**Figure I.17 :** Représentation schématique de pérovskites d'oxyde (a), de pérovskites d'halogénure (b) et de pérovskites d'halogénure hybrides (c)

La figure I.17 illustre la structure générale des pérovskites. La formule d'une pérovskite est généralement  $AMX_3$ , et sa structure est similaire à celle du  $CaTiO_3$ . Plus précisément, un réseau 3D anionique  $MX_3$  composé d'octaèdres  $MX_6$  liés par des sommets, avec des cations "A" positionnés entre ces octaèdres pour neutraliser le réseau. Il est essentiel de noter que ces octaèdres  $MX_6$  sont reliés entre eux par le partage des sommets plutôt que par le partage des arêtes ou des faces. Si les sommets ne sont pas partagés, le matériau ne peut être appelé pérovskite. Bien que les structures cubiques soient idéales, des structures déformées à symétrie tétragonale, orthorhombique, rhomboédrique et monoclinique sont également observées.

### I.2.1.1 Pérovskites d'oxyde

La formule typique des pérovskites d'oxyde est  $AMO_3$ , où O est un oxygène, M est un cation ( $+2$  ou  $+4$ ), et A est un plus grand cation ( $+1$  ou  $+2$ ). Un cation A peut-être un métal alcalin (par exemple, Li, Na, K), un métal alcalino-terreux (par exemple, Ca, Ba, Sr) ou un élément des terres rares (par exemple, La, Pr, Nd), tandis que les cations M sont principalement des métaux de transition (par exemple, Ti, Ni, Fe, Co, Mn). Comme les tailles relatives des atomes jouent un rôle majeur, toutes les combinaisons

ne sont pas viables lorsqu'il y a une grande sélection d'atomes. Un facteur de tolérance proposé par Goldschmidt est souvent utilisé pour calculer la formabilité[108]. La section suivante contiendra une explication plus approfondie de ce paramètre.

En outre, les pérovskites en général, et les pérovskites d'oxyde en particulier, connaissent souvent un ou plusieurs changements de phase en fonction de la température [108]. En raison de sa chimie complexe, un large éventail de composés a été créé, chacun présentant des caractéristiques physiques et chimiques uniques et, par conséquent, des utilisations multiples. Les pérovskites d'oxyde, par exemple, présentent des caractéristiques fascinantes telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité et les capacités catalytiques et sont utilisées dans des applications telles que les condensateurs, les transducteurs et la photoélectrolyse [108–111]. Cependant, ils présentent rarement des caractéristiques optoélectroniques intrigantes.

### **I.2.1.2 Pérovskites à halogénure**

Les atomes d'halogène sont utilisés comme alternative à l'oxygène dans les pérovskites d'halogénure. (Figure I.17 b). En conséquence, la formule générale est  $AMX_3$ , où X est un halogène (F, Cl, Br ou I), M un cation divalent (Mg, Mn, Fe, Cu, Cd, Co, Pb, Sn, Ge ...) et A est un cation monovalent (K, Rb, Cs ...)[112–116]. Wells et al.[117] ont synthétisé les premières perovskites d'halogénure en 1893,  $CsPbX_3$ . Moller a examiné leurs structures plus tard en 1958 et a découvert que  $CsPbCl_3$  et  $CsPbBr_3$  avaient également la structure de la pérovskite [118]. De nombreuses recherches sur ces pérovskites d'halogénure de plomb à base de césium ont été menées depuis lors [113], [119–123]. Des pérovskites d'halogénure à base de Sn et de Ge ont également été synthétisées. Elles sont cependant moins stables à l'air [114–116], [124].

### **I.2.1.3 Perovskites à halogénures hybrides**

Un cation organique sert de cation monovalent dans les pérovskites à halogénure hybride (Figure I.17 c). Leur formule habituelle est donc  $RMX_3$ , où X est un halogène (F, Cl, Br ou I), M est un cation divalent (par exemple, Mn, Pb, Sn, Ge) et R est un cation organique (par exemple,  $CH_3NH_3$ ,  $CH_2(NH_2)_2$ ). Le terme "hybride" fait référence à l'existence à la fois d'un composant inorganique ( $MX_3$ ) et d'un composant organique (R). En 1978, Weber a synthétisé les premières pérovskites à

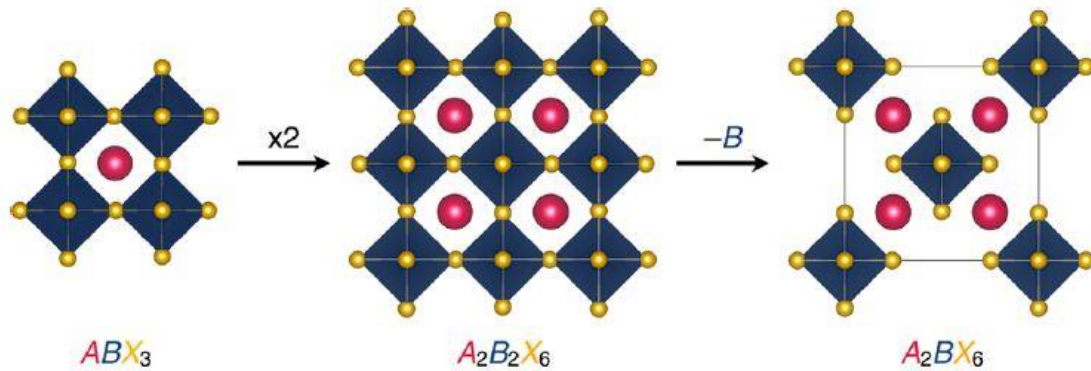
halogénure hybride,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$  [125] et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )[126]. Depuis lors, et plus particulièrement dans les années 1990, les composés de type pérovskite hybride 2D en couches ont surtout attiré l'attention de la communauté scientifique [127–131]. Leurs excitons fortement liés produisent, en effet, une photoluminescence puissante. Ils sont devenus intéressants pour des utilisations telles que les diodes électroluminescentes (LED)[132], [133]. De plus, les composés à base de Sn se sont avérés intéressants pour les transistors à effet de champ (FET) en raison de leur grande mobilité des porteurs, tout en étant simples à produire et peu coûteux[132], [134]. Leurs équivalents 3D ont commencé à apparaître comme des matériaux photovoltaïques prometteurs depuis 2009 [46], et plus particulièrement en 2011[48] et 2012 [47]. En conséquence, des recherches intensives sur ces matériaux ont été menées, ce qui a entraîné une amélioration significative de leur efficacité[61].

### 1.2.1.4 Pérovskites doubles à halogénure

En raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles, de leurs capacités de fabrication à faible coût et de leur caractéristique distinctive de tolérance aux pannes, les pérovskites à base d'halogénure métallique de formule chimique  $\text{ABX}_3$ , dans laquelle A est un cation organique ou de césium, B est un cation divalent de plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ou d'étain ( $\text{Sn}^{2+}$ ) et X est un anion halogénure, ont connu un succès considérable dans une grande variété d'applications électroniques et optoélectroniques [135–140]. Malheureusement, les applications pratiques des dispositifs de pointe basés sur les pérovskites à base de  $\text{Pb}^{2+}$  et de  $\text{Sn}^{2+}$  restent problématiques en raison de leur toxicité et/ou de leur faible stabilité à long terme, ce qui motive des efforts intensifs pour trouver des alternatives non toxiques et écologiquement stables afin de surmonter les problèmes inhérents aux matériaux [141–149]. Récemment, des pérovskites doubles à halogénure de formule chimique  $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$  ou  $\text{A}_2\text{B}^{4+}\text{X}_6$  (pérovskites doubles ordonnées par une vacance) ont été mises en évidence en remplaçant deux  $\text{B}^{2+}$  dans les pérovskites  $\text{ABX}_3$  par une combinaison de  $\text{B}^+$  et  $\text{B}^{3+}$  ou une combinaison de  $\text{B}^{4+}$  et une vacance[150–154].

L'existence de défauts ordonnés et l'absence de connectivité polyédrique dans les pérovskites doubles ordonnées par la vacance offrent un excellent cadre structural pour comprendre la chimie des défauts et la dynamique du réseau en relation avec les caractéristiques optiques et électriques des semi-conducteurs à halogénure de

pérovskite. Les pérovskites doubles ordonnées par des vides sont un dérivé structural de la structure pérovskite classique. La structure est créée en dupliquant la cellule unitaire  $ABX_3$  le long des trois axes cristallographiques, puis en remplaçant un cation du site B sur deux par une vacance, comme le montre la figure I.18. La compréhension de la structure et du comportement dynamique de ces cristaux de type moléculaire a été au centre des premières recherches sur les pérovskites doubles ordonnées par des vides. Les pérovskites doubles ordonnées par des vides présentent des modèles coopératifs d'inclinaison octaédrique similaires aux pérovskites doubles ordonnées [155], [156], qui sont théoriquement dues à un décalage de taille entre les cations du site A et la structure octaédrique  $BX_6$  environnante.



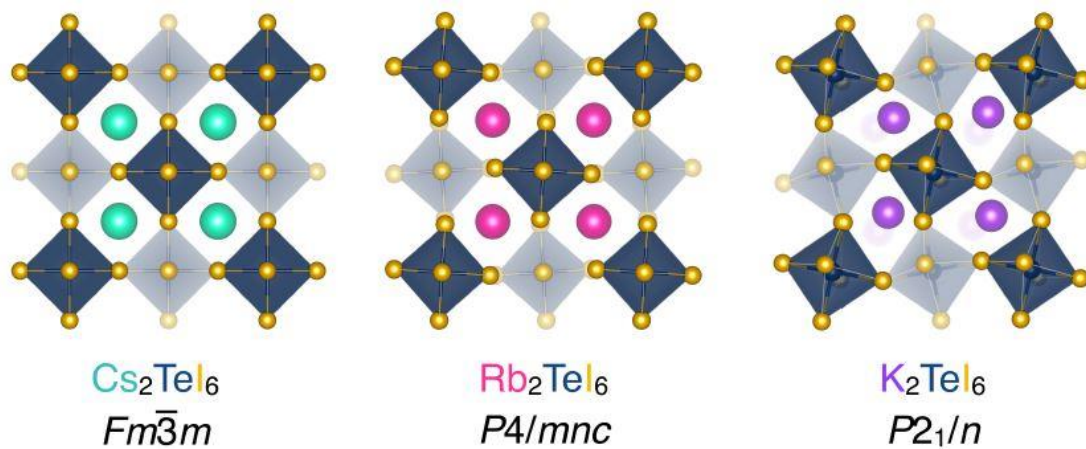
**Figure I.18 :** Schéma de la relation entre l'archétype de la pérovskite ( $ABX_3$ ) et les structures de la double pérovskite ordonnée par la vacance ( $A_2BX_6$ ) [151].

La tendance d'une composition donnée à présenter un basculement octaédrique à température ambiante peut être prédite par le "rapport de rayon" géométrique, qui est défini comme le rapport entre le rayon ionique du cation du site A et le rayon du vide environnant formé par douze anions du site X [157], [158]. Le rapport de rayon ( $R$ ) se calcule comme suit :  $R = r_A / (D_{xx} - r_X)$ , où  $r_A$  est le rayon du cation du site A,  $D_{xx}$  est la longueur de la liaison inter-octaédrique X-X, et  $r_X$  est le rayon de l'anion du site X. Lorsque  $0,89 < R < 1$ , aucune inclinaison octaédrique n'est prévue à température ambiante. Les cations du site A plus petits donnent  $R < 0,89$ , et la structure octaédrique subira une inclinaison de manière coopérative pour optimiser la coordination avec le cation du site A [159]. Ceci est exemplifié par la famille  $A_2TeI_6$  ( $A = Cs^+, Rb^+, K^+$ ) ; alors que  $Cs_2TeI_6$  adopte la structure cubique de la pérovskite double à vacance ordonnée (groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ ) [160], le remplacement du cation



$\text{Cs}^+$ , plus grand, par les cations  $\text{Rb}^+$  et  $\text{K}^+$ , plus petits, donne lieu à un basculement octaédrique coopératif vers des structures de symétrie inférieure ( $P4/mnc$  et  $P2_1/n$ , respectivement), comme l'illustre la figure I.19 [161], [162].

Les transitions de phase structurelles dépendantes de la température dans les pérovskites doubles ordonnées par des vacances suivent la progression de l'inclinaison octaédrique illustrée dans la figure I.19 lors du refroidissement. Grâce à une étude de la résonance quadripolaire nucléaire de la pérovskite double ordonnée par vacance  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , O'Leary et Wheeler ont déterminé que les transitions de phase dépendantes de la température correspondaient à l'adoucissement du mode phonon rotatif octaédrique  $[\text{ReCl}_6]$  correspondant aux rotations du corps rigide des octaèdres [163]. Des recherches ultérieures utilisant la résonance quadripolaire nucléaire et la diffusion inélastique des neutrons sur le  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  et d'autres composés de pérovskite double ordonnée par des vacances ont révélé que les rotations octaédriques étaient la principale source de dynamique et la cause des transitions de phase dépendant de la température dans cette famille de matériaux [164–171].



*Figure I.19 : Structures cristallines de  $\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{TeI}_6$  et  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  en tant qu'exemples représentatifs des motifs d'inclinaison octaédrique communs observés dans la famille des pérovskites doubles ordonnées par des vacances [161], [162].*

## I.2.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt

Les composés pérovskites sont bien connus pour leur capacité à mélanger leurs constituants ; néanmoins, pas tous les atomes ou ions moléculaires peuvent former une structure pérovskite stable. Deux critères géométriques doivent être pris en



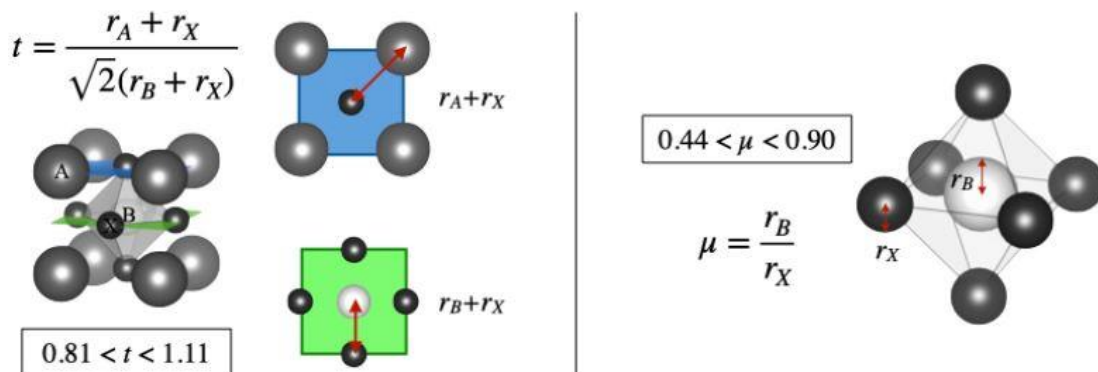
compte pour prédire la formabilité du système pérovskite : le facteur de tolérance  $t$  et le facteur octaédrique  $\mu$ .

En 1926, le minéralogiste Goldschmidt a défini un facteur sans dimension qui montre la compatibilité des ions à l'intérieur du réseau 3D, sur la base d'un modèle de sphère rigide, et il est maintenant connu sous le nom de facteur de tolérance Goldschmidt, d'après son nom [172]. Le facteur  $t$ , dans le modèle de la sphère solide idéale, est le rapport entre la distance A-X et la distance B-X (figure I.20 a).

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{I.8})$$

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons ioniques de A, B et X, respectivement. Il est généralement compris entre 0.81 et 1.11 pour les pérovskites à halogénure, et proche de 1 pour la phase cubique idéale [173], [174].

Toute molécule  $ABX_3$  avec un réseau d'octaèdres  $BX_6$  partageant des coins autour d'un cation de site A plus grand ( $r_A > r_B$ ), où les cations, A et B, peuvent s'étendre sur le tableau périodique et l'anion, X, est généralement un chalcogène ou un halogène, est considérée comme ayant une structure cristalline pérovskite. Lorsque les tailles des cations et des anions sont disproportionnées, des distorsions de la structure cubique peuvent se produire. Ces distorsions donnent naissance à de nouvelles structures pérovskites ainsi qu'à des structures non pérovskites.



**Figure I.20:** Facteurs géométriques permettant de prédire la formabilité de la pérovskite : a) facteur de tolérance ; b) facteur octaédrique [175–177].

La formule de pérovskite double,  $A_2BB'X_6$ , qui résulte de la substitution de deux ions distincts au cation B, est une autre possibilité. A la lumière de plusieurs

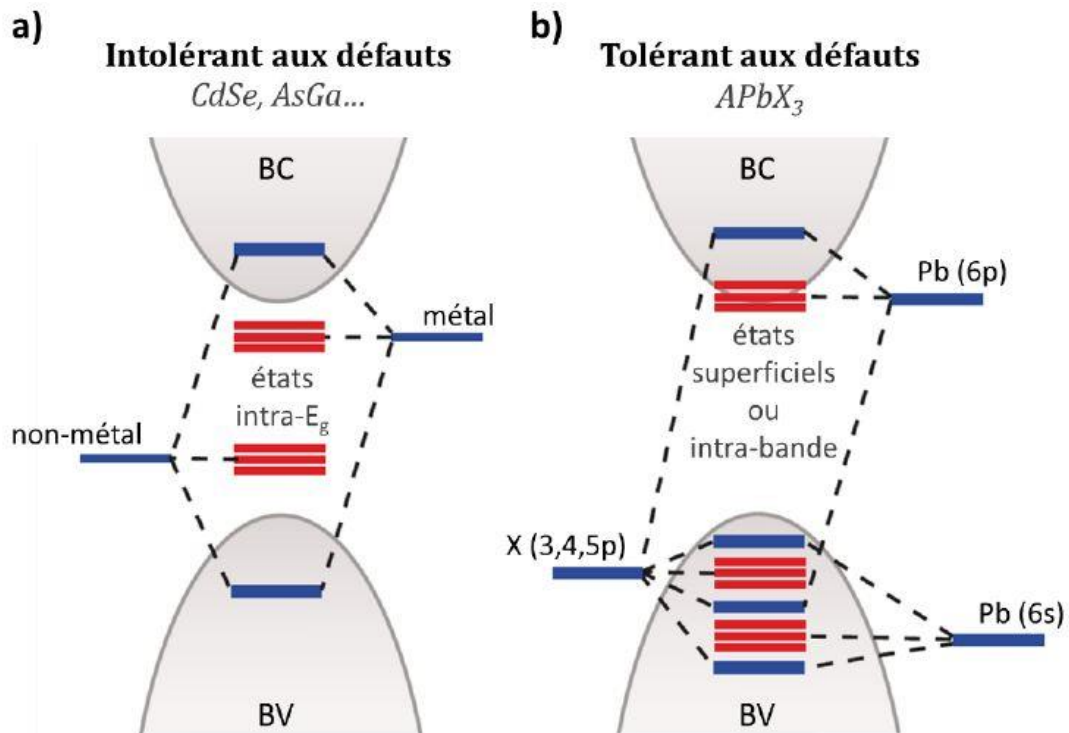
exceptions aux formules (I.8), Christopher J. Bartel et al. a suggéré un nouveau facteur de tolérance ( $\tau$ ) [178].

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left( n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right) \quad (\text{I.9})$$

Lorsque  $r_A > r_B$  par définition,  $n_A$  est l'état d'oxydation de A,  $r_i$  est le rayon ionique de l'ion i et  $\tau < 4.18$  désigne la pérovskite. Cependant, le facteur  $t$  seul est insuffisant ; un autre élément crucial qui affecte la stabilité de la structure octaédrique  $BX_6^{4-}$  doit également être pris en compte. Le facteur dit octaédrique est le rapport des rayons ioniques de B et de X. (Figure I.20b). Sa valeur pour les pérovskites stables est comprise entre 0.44 et 0.90[175].

### I.2.3 Propriétés optoélectronique des pérovskites

Les performances optoélectroniques remarquables des matériaux pérovskites, qui sont surprenantes pour des matériaux fabriqués par voie humide et à basse température (présence d'impuretés, rémanence des solvants, morphologie parfois inhomogène etc)[179], sont ce qui les rend particulièrement intéressants dans le domaine du photovoltaïque. En effet, il a été affirmé que les pérovskites ont un haut degré de tolérance intrinsèque aux défauts (impuretés, lacunes etc.) et donc aux pièges électriques qui sont présents dans le matériau [180], [181]. En raison de leur emplacement essentiel en dehors de la bande d'énergie interdite de la pérovskite, ces pièges semblent avoir des états énergétiques presque négligeables (états dits superficiels ou intra-bande) [182–184], contrairement à d'autres matériaux utilisés dans le PV, notamment le GaAs (Figure I.21)



**Figure I.21 :** Schéma des pièges à électrons avec des niveaux d'énergie **a)** dans la bande interdite et au-dessous de la bande de conduction dans le cas des matériaux intolérants aux défauts comme l'AsGa., ou **b)** dans la bande de valence et au-dessus de la bande de conduction dans le cas des pérovskites (du type APbX<sub>3</sub>), qui sont naturellement tolérantes aux défauts [183].

En outre, les pérovskites sont des matériaux à bande interdite directe [185] qui, au moins à la pression ambiante [186], semblent être indirects [187], [188]. Ceci est lié à l'effet Rashba [189], qui se produit spontanément en raison d'une rupture de symétrie dans son réseau cristallin et de l'interaction des orbitales atomiques de Pb<sup>2+</sup> avec celles des halogénures dans le même réseau [190] (figure I.21b). En combinaison avec la constatation ci-dessus, les faibles énergies d'exciton des matériaux pérovskites à température ambiante [191] entraînent la génération de porteurs de charge libres avec de faibles taux de recombinaison à la fois dans la masse [4] et à la surface [192] de la couche de pérovskite. Par conséquent, les porteurs de charge ont des durées de vie élevées et donc de très importantes longueurs de diffusion dépassant plusieurs centaines de nanomètres [184], [193], [194], dépassant même 173  $\mu\text{m}$  à l'intérieur d'un pérovskite monocristallin [195] en raison du fait que les recombinaisons sont relativement lentes, à la fois par rayonnement (effet Rashba) et par non-rayonnement

(tolérance aux défauts). Les pérovskites ont également la particularité d'assurer un transport électronique bipolaire [196] grâce à leurs mobilités remarquables des trous et des électrons [4], [11], [193]. Toutes ces caractéristiques font de la pérovskite un matériau potentiel pour une utilisation en microélectronique en tant que semi-conducteur [183], et surtout en photovoltaïque.

En tant que matériaux à bande interdite optique directe [185], [186], les pérovskites présentent de forts coefficients d'absorption au-dessus du seuil d'absorption et de faibles valeurs en dessous [197]. La majorité du spectre lumineux d'entrée peut donc être absorbée à une épaisseur de 300-500 nm (sur la plage d'absorption de la pérovskite) [198]. L'utilisation de films minces est donc possible, ce qui présente deux avantages souhaitables pour les applications à grande échelle : des économies de matériaux et des modules PV plus légers. Par ailleurs, en ajustant les éléments constitutifs et les espèces chimiques de la pérovskite (tels que  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $MA^+$ ,  $FA^+$ ,  $Cs^+$ , etc.), il est possible d'adapter le seuil d'absorption de la pérovskite sur une large gamme d'énergies de bande interdite,  $E_g$ , allant d'un peu moins de 1.2 eV à plus de 3.1 eV [199–203]. Les excellentes capacités d'absorption et de transport de charges de ces matériaux pérovskites, ainsi que leur potentiel de régulation de l'énergie de leur bande interdite, en font une classe de matériaux favorisée pour le photovoltaïque. Par conséquent, ce sujet a fait l'objet de nombreuses études récentes et rigoureuses, tant pour les cellules à simple jonction [204], [205] que pour les cellules tandem [206], [207].

### **1.2.4 Contraintes actuelles des dispositifs en pérovskites**

Pour être compétitif, un candidat doit exceller dans quatre domaines en matière de technologie et d'industrie solaires : progression, coût par kWh, rendement et stabilité à long terme. La technique de fabrication des cellules solaires en pérovskite présente des avantages et des inconvénients. Le dépôt par centrifugation (Spin-coating) est une méthode de dépôt très peu coûteuse, mais elle a tendance à produire des couches non uniformes, en particulier sur les grandes surfaces. Par conséquent, il est nécessaire de développer d'autres méthodes de dépôt, telles que l'impression par rouleau (roll-to-roll printing) ou le dépôt en phase vapeur, afin de passer à une échelle supérieure [208].

Il existe deux types de dégradations : extrinsèques et intrinsèques. Les dégradations extrinsèques sont celles causées par des conditions environnementales comme la chaleur, les rayons UV ou l'humidité. La chaleur, par exemple, peut être associée à la dégradation : D'une part, le MA est thermiquement instable. En revanche, le Spiro-OmeTAD cristallise sous l'effet d'une contrainte thermique, ce qui permet un contact entre l'électrode métallique et la pérovskite [209], [210]. Cependant, de bons résultats de stabilité ont été obtenus pour les cations mixtes RbCsMAFA comprenant la couche de pérovskite, dans un environnement sous azote, sur 500 heures à 85°C, et le dispositif a conservé 95 % de ses performances d'origine en employant une HTL thermiquement stable telle que la polytriarylamine (PTAA) [211]. Le rayonnement UV a également été constaté comme étant nuisible à la stabilité à long terme des dispositifs comprenant une ETL, principalement en raison de la dégradation du TiO<sub>2</sub> qui se produit lorsque cette couche absorbe la lumière UV [212]. Pour y remédier, des contacts électroniques à large bande interdite, tels que BaSnO<sub>3</sub> [213] ou SnO<sub>2</sub> [214], pourraient être utilisés.

Enfin, l'humidité a un impact important sur la durabilité des systèmes photovoltaïques organiques [208], [215]. Pour une cellule solaire tandem Si-pérovskite, l'encapsulation en éthylène-acétate de vinyle [216] a montré une stabilité accrue. Bella et al. [217] ont résolu ces deux problèmes (UV et humidité) en superposant des fluoropolymères à déplacement vers le bas sur leur dispositif et ont obtenu une stabilité de 90 jours pour les dispositifs testés sur un toit avec de la pluie et des températures variables.

### **I.3 Conclusion**

La présentation des pérovskites d'oxyde, d'halogénure et d'halogénure hybride a servi d'introduction aux pérovskites. En effet, les pérovskites d'halogénure sont principalement utilisées dans les cellules solaires. L'article donne également un bref aperçu du développement de la photovoltaïque, une description de l'état actuel de la technique à l'aide du tableau du NREL et une explication du fonctionnement des cellules solaires.

# *Chapitre II*

## *Méthodes de Calcul*

## II.1 Introduction

L'une des plus grandes avancées de la physique a été le développement de la mécanique quantique au début du XX<sup>ème</sup> siècle, qui fournit une théorie unifiée expliquant un large éventail de caractéristiques des matériaux à l'échelle atomique à l'aide d'une formulation mathématique spéciale appelée équation de Schrödinger. Selon la théorie de la mécanique quantique, la fonction d'onde d'un système contient toute l'information contenue dans ce système. Ces informations peuvent être extraites en résolvant l'équation de Schrödinger [218–220] :

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

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien composé de termes d'énergie cinétique et potentielle,  $E$  est l'énergie du système, et

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_1^n, \dots, \vec{r}_M^n)$$

est une fonction d'onde qui dépend de la position de  $N$  électrons  $\{r\}$  et de  $M$  noyaux  $\{r^n\}$ . L'hamiltonien est de la forme :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_{elec}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k}}_{\hat{T}_{nuc}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{elec-elec}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l}{|r_k^n - r_l^n|}}_{\hat{V}_{nuc-nuc}} - \underbrace{\sum_{i \neq k} \frac{e Z_k}{|r_i - r_k^n|}}_{\hat{V}_{nuc-elec}} \quad (\text{II.2})$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $i$  est l'indice sur tous les électrons,  $k$  est l'indice sur tous les noyaux,  $\nabla^2$  est l'opérateur Laplacien,  $e$  est la charge de l'électron,  $m_e$  est la masse au repos de l'électron,  $M$  est la masse nucléaire et  $Z$  est la charge nucléaire.

Trouver une solution exacte à l'équation de Schrödinger permettrait théoriquement de calculer l'énergie et la fonction d'onde précises de l'état fondamental d'un système. En revanche, une solution analytique de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes comportant un seul atome et un seul électron. Bien que les approches numériques permettent d'obtenir des réponses très précises jusqu'à quelques électrons, le nombre de paramètres qui doivent être optimisés au-delà de ce point est si énorme qu'il est impossible à calculer [221]. Par conséquent, de

nombreuses approximations doivent être faites dans l'espoir que le modèle conserve sa pertinence physique.

## II.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon la première approximation, les noyaux sont considérés comme stationnaires par rapport au mouvement des électrons. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer[222], et elle est typiquement correcte puisque la masse du proton est 2000 fois celle de l'électron. Cela nous permet de ne pas tenir compte de l'énergie cinétique des noyaux et de reformuler l'hamiltonien comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{nuc-elec} + \hat{V}_{elec-elec} + \hat{V}_{nuc-nuc} \quad (\text{II.3})$$

Ainsi, pour un ensemble fixe de coordonnées atomiques,  $V_{nuc-nuc}$  n'est qu'une constante qui représente l'énergie potentielle des interactions nucléaires [220]. L'évaluation des expressions pour les interactions nucléaire-électron,  $V_{nuc-elec}$ , et l'énergie cinétique des électrons,  $T_{elec}$ , n'est pas trop difficile. Cependant, en raison de la question des corps multiples (*many-body problem*), le calcul de l'énergie potentielle entre les électrons,  $V_{elec-elec}$ , présente une barrière substantielle. L'équation de Schrödinger nécessite des solutions numériques, ce qui requiert le principe variationnel. Ce principe affirme que la valeur attendue d'un hamiltonien calculé à l'aide d'une fonction d'onde approchée,  $\Psi_T$ , est toujours plus grande que l'énergie réelle de l'état fondamental,  $E_0$ , générée par la fonction d'onde réelle,  $\Psi_0$  :

$$\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = E_T \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.4})$$

Par conséquent, nous pouvons obtenir une description plus précise de la fonction d'onde réelle et une convergence vers une énergie totale plus précise en utilisant un nombre croissant de fonctions d'onde approchée.

## II.3 Approximations de Hartree et Hartree-Fock

Afin de contourner les difficultés présentées par la problématique des corps multiples, Hartree a proposé en 1928 que l'ensemble de la fonction d'onde multi-électronique puisse être représentée grossièrement comme une collection de fonctions d'onde à un électron (appelée produit de Hartree) [223].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (\text{II.5})$$



Où  $x_i$  est une coordonnée généralisée qui inclut les coordonnées cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$  ainsi que le spin. Il a également proposé un opérateur hamiltonien à un électron,  $\hat{h}$ , qui fonctionne sur une fonction d'onde à un électron pour créer l'équation propre.

$$\hat{h}_i \chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i) \quad (\text{II.6})$$

où  $i$  est un électron occupant une seule orbitale de spin  $\chi_i$ , avec l'énergie  $\varepsilon_i$ , et le hamiltonien à un électron prend la forme :

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_k \frac{eZ_k}{|r_i - r_k^n|} \quad (\text{II.7})$$

La somme des énergies de chaque électron est l'énergie totale de ce système sans interaction. Comme les interactions électron-électron ne sont pas incluses, ce modèle est incapable de prédire avec précision le comportement de la plupart des systèmes. Le produit de Hartree, de manière cruciale, ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'échange de deux fermions :

$$\Psi(\dots, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots) \quad (\text{II.8})$$

La caractéristique bien connue de changement de signe des déterminants matriciels a ensuite été utilisée par Fock et Slater dans leurs travaux [220], [224]. Ils ont fait remarquer qu'un seul déterminant de Slater donnerait lieu à une fonction d'onde qui respecte le principe de Pauli plutôt que de créer la fonction d'onde électronique à la suite de spin-orbitaux séparés. Par exemple, dans un système à deux électrons :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] \quad (\text{II.9})$$

La nature antisymétrique de la fonction d'onde peut être vérifiée si les deux électrons sont échangés :

$$\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) - \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (\text{II.10})$$

Sur cette base, Hartree et Fock ont introduit deux termes supplémentaires pour permettre le calcul de l'énergie Hartree-Fock :

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \iint \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.11})$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \iint \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i^*(\mathbf{x}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.12})$$

où les intégrales par rapport à  $d\tau$  représentent l'intégration sur tout l'espace,  $J_{ij}$  est le terme de Coulomb exprimant la répulsion électrostatique entre les électrons, et  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange représentant un effet de mécanique quantique causé par la fonction d'onde antisymétrique. Le principe de Pauli dirige l'échange d'électrons, qui est un événement entièrement quantique. Les fonctions d'onde du déterminant de Slater garantissent que le terme d'échange est uniquement non nul pour les électrons de même spin, ce qui entraîne une correction négative de l'énergie de Coulomb.

Les équations de Hartree-Fock peuvent alors s'écrire :

$$[\hat{h}_i + \sum_{i \neq j} J_{ij} - \sum_{i \neq j} K_{ij}] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (\text{II.13})$$

Grâce à l'approximation du champ moyen, la formulation du terme de Coulomb simplifie la question du corps multiple des électrons en interaction. Dans cette situation, chaque électron se déplace dans un champ de potentiel moyen créé par la présence de tous les autres électrons indépendants. Cela permet de résoudre de manière itérative les équations de Hartree-Fock. Un ensemble de fonctions d'onde d'essai est d'abord choisi, et à partir de celles-ci, les champs potentiels de chaque électron sont déterminés. Comme les champs dépendent des spin-orbitales des autres électrons, la résolution de l'équation II.13 fournira un nouvel ensemble de spinorbitales, qui pourront ensuite être utilisées pour produire un nouvel ensemble de champs potentiels. Afin de créer un champ auto-consistant, ce processus est poursuivi jusqu'à ce que les champs cessent de changer. La collection de fonctions d'onde avec l'énergie la plus basse est trouvée en utilisant le principe variationnel afin de résoudre le système complet.

Bien que la méthode Hartree-Fock soit encore utilisée aujourd'hui, elle présente un certain nombre de handicaps en raison de son utilisation de l'approche du champ moyen. En revanche, comme chaque électron du système se déplace indépendamment des autres, la corrélation électronique - la caractéristique des électrons qui leur permet de "s'éviter" mutuellement - n'est pas prise en compte [225].

Ainsi, Hartree-Fock échoue pour les systèmes contenant des électrons localisés, tels que les métaux de transition. En outre, si la différence d'énergie due à la corrélation des électrons ne représente généralement que 0.1 % de l'énergie totale d'un système, elle est d'une ampleur similaire à celle des énergies de liaison et de réaction et peut donc conduire à des prédictions erronées.

## II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans le but de déterminer l'énergie totale d'un système, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) adopte une stratégie différente. Hohenberg et Kohn ont établi en 1964 que la densité électronique,  $\rho(\mathbf{r})$ , est le seul déterminant de l'énergie de l'état fondamental et de tous les autres paramètres de l'état fondamental [226]. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock, qui se concentre sur la résolution de la fonction d'onde, la théorie fonctionnelle de la densité vise à résoudre la densité électronique. Comparée à la fonction d'onde, qui dépend de  $3N$  variables, où  $N$  est le nombre total d'électrons dans le système, la densité est considérablement simplifiée puisqu'elle ne repose que sur trois variables (les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$ ). Une fois encore, le principe variationnel entre en jeu puisque l'énergie totale de la densité d'essai sera toujours supérieure ou égale à l'énergie réelle de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont démontré que la fonctionnelle d'énergie totale peut être écrite :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

Où  $V_{ext}$  est le potentiel externe produit par le noyau et tout champ externe, et  $F_{HK}$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn englobant toutes les données sur les énergies cinétiques et les interactions électron-électron. Théoriquement, il devrait être possible d'obtenir les caractéristiques précises de l'état fondamental de tout système si la forme de la fonctionnelle universelle est connue.

### II.4.1 Approche Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une méthode d'approximation de la  $F_{HK}$  en prenant en compte un hypothétique système de quasi-particules sans interaction dont la densité est la même que celle du système d'électrons en interaction totale [227].

Ils ont commencé par séparer la fonctionnelle universelle en termes d'interaction et de non-interaction :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

où  $E_H$  est l'énergie de Hartree classique (sans interaction) calculée comme suit :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II.16})$$

$T_s$  est l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas, tandis que  $E_{xc}$  est le total des interactions électron-électron non classiques plus une correction de l'énergie cinétique qui prend en compte les interactions non classiques (ce qui donne l'énergie cinétique totale correcte). Pour décrire ce système de quasi-particules sans interaction, Kohn et Sham ont réintroduit le concept d'une fonction d'onde constituée d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde de Kohn-Sham,  $\psi_i$ . De manière cruciale, cela a permis de résoudre précisément l'énergie cinétique sans interaction de la même manière que Hartree-Fock.

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{II.17})$$

Par conséquent, la densité peut être exprimée comme la somme des densités des fonctions d'onde de Kohn-Sham, qui reproduisent parfaitement la densité de la fonction d'onde multicorps réelle :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 = |\Psi_{mb}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.18})$$

En appliquant la condition variationnelle appropriée, les équations de Kohn-Sham à un électron peuvent s'écrire comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \sum_k \frac{eZ_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

où  $V_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation liée à l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}$ . L'énergie de l'état fondamental peut alors être résolue d'une manière autoconsistante, comparable à la méthode Hartree-Fock. Au départ, une collection de fonctions d'onde d'essai est produite, et elle peut être utilisée pour calculer la densité. Cette densité est introduite dans l'équation II.19, qui génère un nouvel ensemble de

fonctions d'onde de Kohn-Sham, et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Alors que la théorie de la fonctionnelle de la densité est exacte si la fonction d'échange-corrélation exacte est connue, la véritable forme fonctionnelle n'a pas été élucidée et doit donc être approximée. Par conséquent, la DFT réalise un échange approximatif et une corrélation approximative, contrairement à Hartree-Fock, qui réalise un échange précis et une corrélation nulle. Malgré cela, la DFT est largement utilisée dans la recherche computationnelle sur les semi-conducteurs, tant dans la communauté des physiciens que dans celle des chimistes.

#### II.4.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Le principal obstacle de la DFT, comme cela a été établi précédemment, est que le terme XC n'a pas de forme précise. En raison de l'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons ayant des spins comparables doivent occuper des états quantiques distincts, conformément au principe d'exclusion de Pauli. La séparation spatiale des deux électrons produit une "énergie d'échange", qui diminue l'énergie globale du système. En outre, comme les électrons du système sont tous chargés de manière similaire et se repoussent mutuellement, le mouvement d'un seul électron est influencé par le mouvement de ses voisins. Par conséquent, les mouvements des électrons sont "corrélés". L'objectif principal est de développer les fonctions d'échange-corrélation les plus précises et les plus efficaces sur le plan computationnel. Le compromis est entre la précision et le coût de calcul. Cependant, les potentiels les plus complexes ont un coût de calcul beaucoup plus élevé. Avec des fonctionnelles moins précises mais moins coûteuses en termes de calcul en bas de l'échelle et des fonctionnelles plus précises mais plus coûteuses en termes de calcul en haut de l'échelle, on parle parfois d'une "échelle de Jacob" des fonctionnelles d'échanges-corrélations[228].

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [229] et le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [230] seront tous deux utilisés dans cette thèse comme potentiels d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale donne la classe la plus simple de potentiels d'échange-corrélation.

### II.4.2.1 L'approximation de la densité locale LDA

De tous les potentiels d'échange-corrélation, le LDA est le plus simple et le moins coûteux en termes de calcul. La forme fonctionnelle que peuvent prendre les énergies d'échange et de corrélation est fortement encadrée pour un gaz d'électrons de densité uniforme qui varie lentement en fonction de la coordonnée  $r$ . Cela permet de les calculer avec une très grande précision. Ces énergies déterminées avec précision constituent le fondement de l'approximation de la densité locale, proposée par Kohn et Sham en 1965 [227], qui permet d'approcher les énergies d'échange et de corrélation dans un solide réel où la densité électronique n'est pas uniforme.

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(r)$ . Explicitement, elle peut être séparée en une énergie d'échange  $\epsilon_x[\rho(r)]$  et une énergie de corrélation  $\epsilon_c[\rho(r)]$  :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Afin de générer des expressions pour les potentiels d'échange et de corrélation, la méthode de Monte Carlo a été utilisée pour calculer les  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_c$  [231]. Bien qu'il y ait un accord considérable entre les résultats de la LDA et les résultats expérimentaux pour les systèmes avec des électrons libres ou presque libres (comme les métaux simples), les systèmes étroitement couplés montrent des disparités significatives (par exemple les métaux de transition).

Plus tard, Barth & Hedin en 1972 [232] et Rajagopal & Callaway en 1973 [233] ont proposé une amélioration de la LDA qui a permis de prendre en compte le spin de l'électron, ce qui est crucial pour les systèmes magnétiques. Il s'agit de l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Avec :  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$  (où  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  sont les densités locales d'électrons de spin haut et de spin bas).

Cette approximation a l'avantage de permettre la description de systèmes exposés à un champ magnétique externe ainsi que l'accès à la susceptibilité. La LSDA

est plus utilisée que la LDA car elle est adaptée aux systèmes de densité électronique à changement lent et rapide [234]. Elle surestime cependant les énergies de liaison et fournit des gaps excessivement petits pour les semi-conducteurs et les substances isolantes.

#### II.4.2.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

Afin d'améliorer la LDA, les fonctionnelles corrigées du gradient incluent à la fois la densité locale,  $\rho(\vec{r})$ , et le gradient de la densité (sa dérivée première en un point donne),  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Les caractéristiques inhomogènes et non locales des systèmes réels sont modélisées de cette manière. Les fonctions d'approximation du gradient généralisé (GGA) sont celles qui dépendent des gradients locaux dans les régions de coupure [235]. Il existe plusieurs formulations différentes ; certaines sont basées uniquement sur des techniques de premiers principes (Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke 88) [236], P (Perdew) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [229]), tandis que d'autres sont ajustées aux données expérimentales (fonctions semi-empiriques) (Les fonctionnelles d'échange notées B (Becke) [236], PW (Perdew-wang) ou bien mPW (modifiedPerdew-Wang) [235]. D'une manière générale, le GGA définit la fonctionnelle d'échange-corrélation comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

#### II.4.2.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié TB-mBJ

Les potentiels d'échange-corrélation basés sur l'approximation de la densité locale ou sur l'approximation du gradient généralisé fournissent souvent des résultats suffisamment précis pour faciliter l'interprétation d'un large éventail de données expérimentales ou pour avoir une valeur prédictive. Elles ont également l'avantage d'être peu coûteuses en termes de calcul. Cependant, dans plusieurs cas, elles sont généralement en mauvais accord avec l'expérience. Les bandes interdites calculées pour les semi-conducteurs ou les isolants, en particulier, sont souvent très fausses.

Compte tenu de l'importance de la bande interdite et du changement de la bande interdite sous déformation pour cette thèse, il est essentiel d'utiliser un potentiel d'échange-corrélation qui prédit plus précisément la bande interdite. Le potentiel XC de Becke-Johnson modifié (mBJ) [230], une fonctionnelle méta-GGA qui a été créée pour reproduire avec précision la forme du potentiel d'échange c.à.d. le potentiel

effectif optimal (PEO) des atomes, est la fonctionnelle particulière qui nous intéresse dans ce contexte. Diverses comparaisons [237–240] démontrent que la mBJ est la meilleure approximation semi-locale pour déterminer les bandes interdites, atteignant une précision encore plus grande que les fonctions hybrides [240] en moyenne et à un coût de calcul nettement inférieur.

Tran et Blaha ont présenté le potentiel d'échange-corrélation de Becke-Johnson modifié en 2009 [230]. Il appartient à la famille des méta-GGA, et sa partie d'échange a la forme :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (\text{II.24})$$

Où  $\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$  est la densité des électrons,  $t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r})$  est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\vec{r})} \left( \mathbf{1} - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.25})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [241], qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (II.25) a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(\vec{r})$ ,  $\nabla \rho_\sigma(\vec{r})$ ,  $\nabla^2 \rho_\sigma(\vec{r})$  et  $t_\sigma(\vec{r})$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(\vec{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\vec{r}) = \left[ \frac{x_\sigma^3(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.26})$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Dans le potentiel MBJ (équation II.24), Tran et Blaha ont employé le potentiel BR et ont ajouté un "paramètre de mélange" ( $c$ ) qui est analogue au mélange dans les fonctionnels hybrides. En effet, le potentiel BJ simule un "échange parfait", et le terme proportionnel à  $t_\sigma(\vec{r}) / \rho_\sigma(\vec{r})$  peut être considéré comme un écran, ce qui donne du sens au lien avec les fonctions hybrides. Tran et Blaha ont suggéré de déterminer  $c$  à la suite de cette comparaison et du concept de mélange dépendant du matériau [242] :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^e \quad (\text{II.27})$$

Avec :

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (\text{II.28})$$



Pour réduire l'imprécision par rapport aux bandes interdites expérimentales d'un ensemble de matériaux, l'exposant de l'équation (II.27) a d'abord été maintenu à  $1/2$  et les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  ont été ajustés à ces matériaux [230]. Plus tard, un ajustement amélioré a été effectué pour  $e = 1$ , ce qui a donné  $\alpha = 0.488$  et  $\beta = 0.5$  Bohr [243]. D'autres paramètres pour des ensembles de matériaux plus spécifiques ont été récemment obtenus [244], [245].

### II.4.3 Le cycle auto-cohérent de la DFT

Maintenant que les termes d'échange et de corrélation ont été établis, l'équation de Kohn et Sham doit être résolue. Le dernier pilier de la DFT est le cycle autocohérent. Un certain nombre de paramètres de départ sont spécifiés avant le lancement du cycle de DFT, notamment la densité de points  $k$  sélectionnés à l'intérieur de la zone IBZ, la fonction d'échange-corrélation à utiliser, etc. Une densité électronique sert d'entrée principale au cycle DFT, à partir duquel tous les termes potentiels des équations KS sont dérivés. Les orbitales KS sont ensuite calculées lorsque l'équation séculaire a été résolue pour tous les points  $k$  à l'intérieur de la ZIB. L'énergie de Fermi est ensuite calculée. Enfin, la nouvelle densité électronique issue des orbitales KS est calculée, ainsi que l'énergie globale de la  $n$ ème boucle du cycle SCF. Le calcul est alors arrêté et tous les paramètres du calcul DFT sont préservés si la différence DE entre l'énergie au  $n$ ème cycle et au cycle précédent est inférieure à une valeur prédéterminée  $e$  (généralement de l'ordre de 0.1 à 0.01 meV). Si la convergence n'est pas atteinte, une combinaison de la  $n$ ème densité et des densités précédentes est utilisée comme nouvelle densité électronique d'entrée pour le cycle suivant. La figure II.1 présente un exemple de ce cycle.

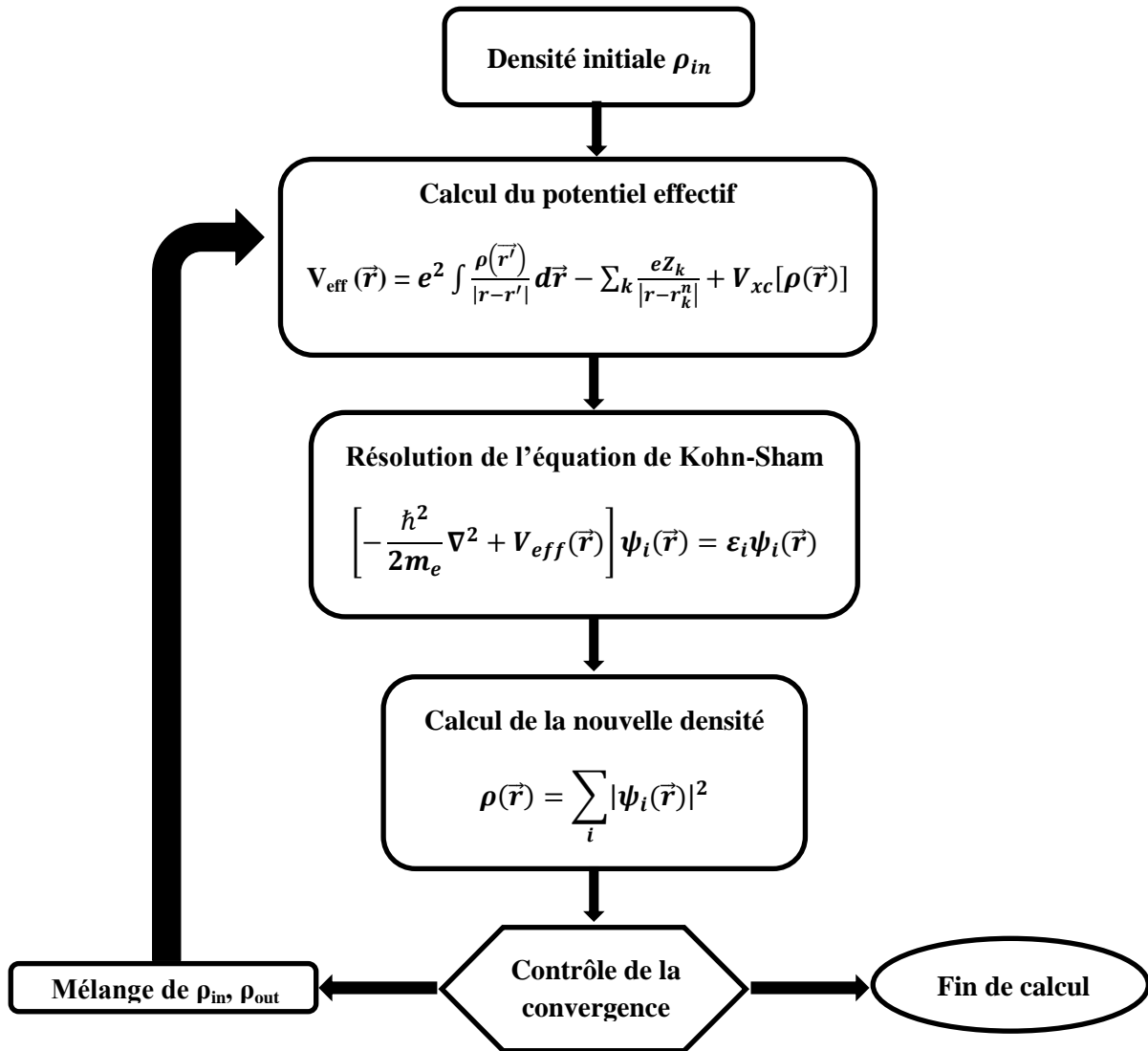


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## II.5 Choix des bases et des potentiels

Bien qu'ils utilisent tous la même théorie, de nombreux codes basés sur la DFT ont fait leur apparition au cours des dernières décennies. Les principaux motifs de ces progrès sont l'amélioration de la précision et la capacité à traiter des systèmes plus grands dans un laps de temps raisonnable. En outre, selon le formalisme utilisé, certaines quantités physiques peuvent être accessibles plus rapidement. Le terme d'échange et de corrélation dans l'expression quantique du système (voir l'équation (II.19)) a été établi en utilisant les approximations décrites précédemment (LDA, GGA, TB-mBJ). Le potentiel effectif restant du système doit encore être défini. Plusieurs options sont disponibles maintenant qu'il est possible de traiter séparément

les états électroniques de valence et de cœur. On distingue ainsi deux catégories de potentiels : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Un potentiel tout-électron peut être soit Muffin-Tin (MF), où le potentiel est supposé être sphérique dans chaque atome du cristal et constant dans la région interstitielle, soit Full Potential (FP), où il contient tous les électrons du système sans aucune approximation. Le calcul d'un pseudopotentiel ne traitera explicitement que les électrons de valence, les autres états du cœur étant gelés à l'intérieur d'un potentiel constant. La précision du résultat dépend de la sélection d'un potentiel approprié au type de calcul effectué. À l'instar du choix du potentiel, le choix de la base des fonctions d'onde à calculer est essentiel, car il détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Différentes méthodes faisant appel à différents types de bases ont été établies selon le formalisme de la DFT. Quelle que soit la méthode utilisée, leur point commun est la résolution de manière autocohérente des équations de Kohn et Sham.

Selon les fonctions de base utilisées pour exprimer les orbitales KS, diverses réalisations DFT peuvent être classées. Ces ensembles de base peuvent être divisés en deux groupes principaux : ceux qui sont plus localisés dans l'espace réciproque (par exemple, les ondes planes [PW]) et ceux qui sont plus localisés dans l'espace direct (comme les orbitales de type gaussien [GTO]). En DFT, les méthodes tout-électron et les approches pseudo-potentiels sont les deux principales classes de méthodes, similaires aux potentiels. Nous présenterons d'abord les méthodes des ondes planes (PW) et des ondes planes augmentées (APW), puis nous décrirons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

### II.5.1 Les méthodes des Ondes planes (PW) et des ondes planes augmentées (APW)

Une onde plane est une onde périodique qui existe dans l'espace réel, et sa périodicité est définie par tout vecteur d'onde  $\vec{G}$  dans l'espace réciproque.

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.29})$$

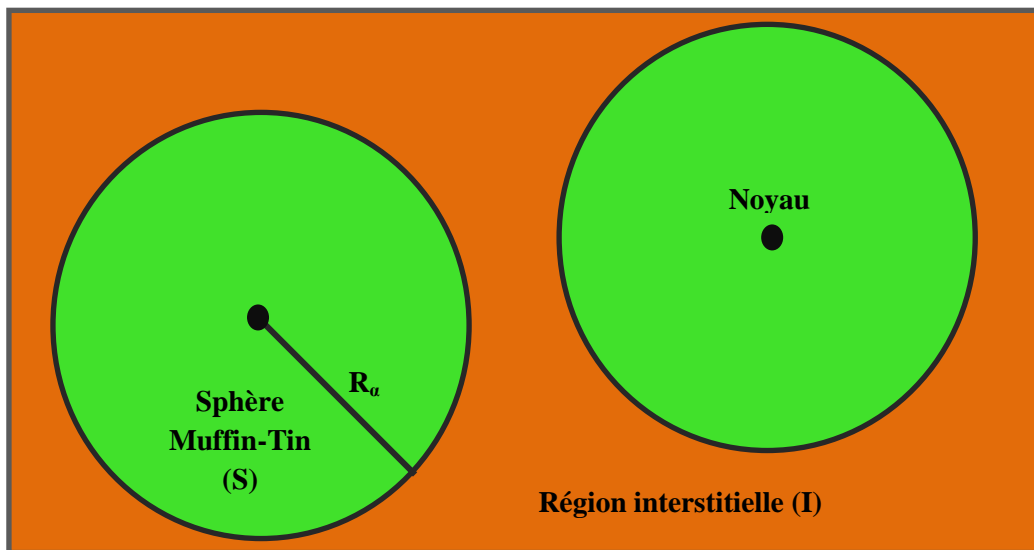
Ces fonctions étant simples et ne nécessitant aucune présomption quant à la forme de la fonction d'onde finale, le choix d'une base d'ondes planes peut s'avérer judicieux. En outre, le théorème de Bloch stipule que toute fonction propre peut être

écrite comme le produit d'une fonction  $u_{\vec{g}}$  qui caractérise la périodicité du réseau et d'une onde plane, de telle sorte que :

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (\text{II.30})$$

Par conséquent, si la fonction périodique est également une onde plane, l'équation du système sera beaucoup plus simple que si un ensemble de bases était positionné autour des atomes. Les fonctions de ce type de base sont typiquement composées d'une composante radiale et d'une composante angulaire, qui peuvent être superposées dans certains cas, ce qui entraîne une représentation incorrecte du système étudié. L'utilisation d'une base d'ondes planes ne pose pas ce problème.

En 1937, Slater[246] a proposé d'améliorer ce modèle en divisant l'espace en deux régions : des sphères "Muffin-Tin (nid d'abeille)" de rayon  $R$  autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes (Figure II-2), et de traiter ces deux régions séparément.



**Figure II.2 :** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères de rayons muffin-tin  $R_a$

Dans la région interstitielle ( $r > R_a$ ), le potentiel est supposé constant et les fonctions d'onde sont des ondes planes. Pour les régions proches du noyau ( $r < R_a$ ), le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales - solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger-.

Les ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Waves) sont des fonctions d'onde qui contiennent à la fois l'enveloppe radiale et l'enveloppe des ondes planes dans la partie sphérique. A l'intérieur de la sphère *muffin tin* (S) ( $r < R_{mt}$ ), une combinaison linéaire des harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\vec{r})$  est utilisée pour définir la fonction d'onde  $\psi_S(\vec{r})$ :

$$\psi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

$A_{lm}$  sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques et  $u_l(r, E_l)$  est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie  $E_l$ , qui peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II.32})$$

et dans laquelle  $U(r)$  représente le potentiel *muffin-tin*.

Dans la région interstitielle (I) ( $r > R_{mt}$ ), une onde plane est utilisée comme suit :

$$\psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.33})$$

Tel que  $\Omega$  est le volume de la cellule unitaire (de la sphère *muffin-tin*),  $C_{\mathbf{G}}$  est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le Principe vibrationnel de Rayleigh-Ritz [247]. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure *cutoff-parameter*  $R_{mt} K_{\max} = 6-9$ , d'où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et  $K_{\max}$  est la magnitude du plus large vecteur d'onde  $\vec{K}$  dans la première zone de Brillouin irréductible,  $\vec{G}$  est le vecteur du réseau réciproque et  $\vec{r}$  est la position à l'intérieur des sphères (S).

Il est nécessaire de considérer les interconnexions entre les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères (équation II.31) et les ondes planes dans la région interstitielle (équation II.33), en assurant la continuité de  $\psi$  et  $\vec{\nabla}\psi$  à la surface des sphères. Pour ce faire, les coefficients  $A_{lm}$  définis dans l'équation (II.31) doivent être développés en fonction des coefficients  $C_{\mathbf{G}}$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_{mt})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{mt}) Y_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.34})$$

L'origine est prise au centre de la sphère.  $J_l$  est la fonction de Bessel.

La méthode des ondes planes augmentées ainsi construite présente quelques difficultés de calcul, notamment du fait que les coefficients  $A_{lm}$  donnés dans l'équation (II.34) ont le terme  $u_l(\mathbf{R}_{mt})$  au dénominateur. Cependant, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  pour lesquelles le terme  $u_l(\mathbf{R}_{mt})$  s'annule à la frontière de la sphère de muffin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Lorsque les bandes apparaissent près de l'asymptote, les calculs deviennent plus difficiles. Un certain nombre de modifications sont apportées afin de contourner ce problème, notamment celle proposée par Andersen[248], appelée ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). En d'autres termes, la méthode APW présente un défaut car elle utilise un  $u_l(\mathbf{r}, E_l)$  lié à l'énergie propre  $E_l = \epsilon_n^k$  que nous recherchons. Il serait toutefois intéressant de construire un  $u_l(\mathbf{r}, \epsilon_n^k)$  connu. C'est ce que fait la méthode LAPW.

### II.5.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

Selon la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), un  $u_l(\mathbf{r}, E_l)$  est créé à l'énergie  $E_0$ , et sa valeur est ensuite calculée à l'aide d'une expansion de Taylor proche de cette énergie :

$$u_l(\mathbf{r}, \epsilon_n^k) = u_l(\mathbf{r}, E_0) + (E_0 - \epsilon_n^k) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l(\mathbf{r}, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0}}_{\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_0)} + \mathcal{O}(E_0 - \epsilon_n^k) \quad (\text{II.35})$$

La définition de la méthode LAPW, dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin-tin prennent la forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(\mathbf{r}, E_0)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_0)$ , est obtenue en substituant les deux premiers termes de l'expansion de l'équation (II.35) dans l'équation (II.31) pour l'énergie fixe  $E_0$ .

$$\begin{cases} \psi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(\mathbf{r}, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

De nouveaux coefficients  $B_{lm} = A_{lm}(E_0 - \epsilon_n^k)$  sont introduits qui correspondent aux fonctions  $\dot{u}_l$ . Il est essentiel de maintenir la continuité sur la surface des sphères muffin-tin (égalité en valeur et en dérivée) afin de déterminer  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ . Pour ce faire, une expression des fonctions dérivées  $\dot{u}_l$  similaire à l'équation (II.32) est également utilisée. L'expression générale de cette dernière est

obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies  $E_l$  de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe  $E_0$ :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r, E_l) = r u_l(r, E_l) \quad (\text{II.37})$$

La définition finale de la méthode LAPW sera donc :

$$\begin{cases} \psi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où les  $E_l$  sont fixées. Ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure (cutoff)  $l_{max}$  et celui des ondes planes utilisées  $G_{max}$ .

### II.5.3 La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW présente l'inconvénient de ne pas pouvoir faire la distinction entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Il est possible que deux états ayant le même indice  $l$  mais des indices de bande  $n$  différents soient des états de valence. Il est nécessaire de séparer les états de cœur des états de valence qui participent directement à la liaison atomique. La sphère "muffin tin" doit contenir les états de cœur. Par ailleurs, certains états sont dits "semi-cœur" en raison de leur faible participation à la liaison du fait de l'hybridation électronique. Pour mieux décrire ces états, un nouvel ensemble de fonctions, connues sous le nom **d'orbitales locales**, peut être ajouté aux fonctions de base. Ces orbitales, appelées "LO" par Singh[249], sont définies comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'une de ces énergies.

$$\begin{cases} \psi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} u_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \psi_I(\vec{r}) = 0 & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Le succès de la méthode de linéarisation basée sur LAPW peut être attribué à ce développement de la méthode LAPW, qui permet une expansion de la méthode originale à une classe beaucoup plus large de composés.

### II.5.4 La méthode APW+lo

La méthode APW rencontre des difficultés car l'ensemble des fonctions de base dépend de l'énergie. La méthode LAPW+LO pourrait s'affranchir de cette dépendance, mais elle nécessiterait une taille de base plus importante. Par conséquent, les méthodes APW et LAPW+LO présentent toutes deux des inconvénients importants. Cette méthode a été améliorée par Sjösted, Nordström et Singh[250], qui ont créé une base combinant les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Comme la méthode LAPW+LO, cette technique, appelée "APW+lo", correspond à une base indépendante de l'énergie et utilise une énergie de coupure des ondes planes considérablement inférieure à celle de la technique APW. Il s'agit d'utiliser une base APW standard tout en tenant compte de  $\mathbf{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$  pour une énergie  $E_l$  fixe afin de conserver les avantages de la linéarisation du problème des valeurs propres. Des orbitales locales sont également ajoutées pour donner aux fonctions de base radiales une flexibilité variationnelle, bien que cela soit nécessaire parce qu'une base d'énergie fixe ne peut pas décrire de manière adéquate les fonctions propres. La base APW+lo est définie donc par l'association de deux types de fonctions :

- Des fonctions APW données par les équations (II.31) et (II.33) avec un ensemble d'énergies fixées  $E_l$  pour chaque atome et qui seront augmentées par des orbitales locales (lo) données par l'équation :

$$\begin{cases} \psi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} \hat{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \psi_l(\vec{r}) = \mathbf{0} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Les deux coefficients sont établis en utilisant la normalisation et la condition que l'orbitale locale soit nulle au bord de la sphère "muffin tin".

Il a été démontré que ce nouveau schéma a la même précision que le LAPW tout en convergeant plus rapidement en termes de nombres d'ondes planes [251]. Une base mixte LAPW et APW+lo peut être utilisée dans le calcul pour différents atomes et même pour différentes valeurs du nombre  $l$ . En général, les orbitales qui convergent lentement (comme les états 3d des métaux de transition) ou les atomes dont la sphère est de petite taille sont décrits par la base APW+lo, tandis que les autres sont décrits par la base LAPW [250].



## II.6 Le code Wien2k

Les calculs de ce travail ont été effectués à l'aide du programme "WIEN2k". Il s'agit d'un code de calcul de structure électronique basé sur la DFT. Elle est basée sur la méthode des ondes planes augmentées (linéarisé) ((L)APW) + orbitales locales (lo) à potentiel total. Il a été développé par P. Blaha et K.H. Schwarz et leurs collaborateurs [251], [252]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tels que le gradient du champ électrique [253], [254], les systèmes supraconducteurs à la haute température [255], les minéraux [256], les surfaces des métaux de transition [257], les oxydes non ferromagnétiques [258], et même les molécules [259].

Afin d'obtenir la meilleure convergence du code en termes de temps et de précision, les développeurs de Wien2k ont rédigé des procédures d'initialisation et de calcul. La première étape consiste à produire le fichier de structure, qui modélise et décrit notre matériel (fichier nommé *case.struct*). Il convient de noter que la structure se reproduit périodiquement dans toutes les directions. En utilisant le sous-programme *nn*, qui vérifie que les sphères atomiques ne se chevauchent pas, nous pouvons vérifier si nous avons écrit le fichier de structure de manière incorrecte. Les étapes suivantes impliquent les routines *sgroup* et *symmetry* qui, à leur tour, établissent le groupe d'espace associé à la structure cristalline que nous venons de créer et produisent les matrices des opérations de symétrie qui lui sont associées.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham passe par un cycle auto-cohérent. Pour ce faire, nous devons supposer une première densité d'électrons. Ceci est réalisé par le sous-programme *lstart*, qui est basé sur le code atomique relativiste de Desclaux [260], [261]. *Lstart* génère les densités électroniques des atomes.

La région irréductible de la zone de Brillouin doit être échantillonnée afin de résoudre l'équation de Kohn-Sham. Une fois cet échantillonnage terminé, un schéma d'intégration de la zone de Brillouin basé sur les tétraèdres est utilisé [262]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé par le programme *kgen*. Après avoir déterminé les vecteurs d'ondes de Bloch, il ne reste plus qu'à générer une première densité de charge (*dstart*), qui est la superposition des densités atomiques générées par *lstart*.

Le calcul numérique du potentiel de Kohn-Sham à partir de la densité initiale se fait à l'étape suivante. La commande *lapw0* génère le potentiel de Kohn-Sham. Ce potentiel est constitué du potentiel extérieur  $V_{ext}$ , du potentiel de Hartree  $V_H$  et du potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ . Une solution à l'équation de Poisson est le potentiel de Hartree. Elle est calculée à l'aide de l'expansion multipolaire de Fourier. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à partir d'un réseau numérique sur grille. Après avoir calculé le potentiel total, nous devons résoudre l'équation de Kohn et Sham (routine *lapw1*).

La commande *lapw1* renvoie les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice hamiltonienne après diagonalisation, en tenant compte de la matrice de recouvrement. La commande *lapw2* calcule le niveau de Fermi  $E_F$  ainsi que la contribution de chaque état occupé et du vecteur de Bloch à la densité de charge.

Ensuite, les charges (partielles) dans les sphères sont obtenues par intégration. Les états de cœur sont calculés grâce à la commande *lcore*. La nouvelle densité est créée par un " *mixer* " en combinant les densités du noyau, du semi-cœur et de l'état de valence. Si cette densité répond aux exigences de convergence, la procédure se termine ; dans le cas contraire, elle reprend à *lapw0*. Le schéma algorithmique de Wien2k est décrit sur la figure II.3.

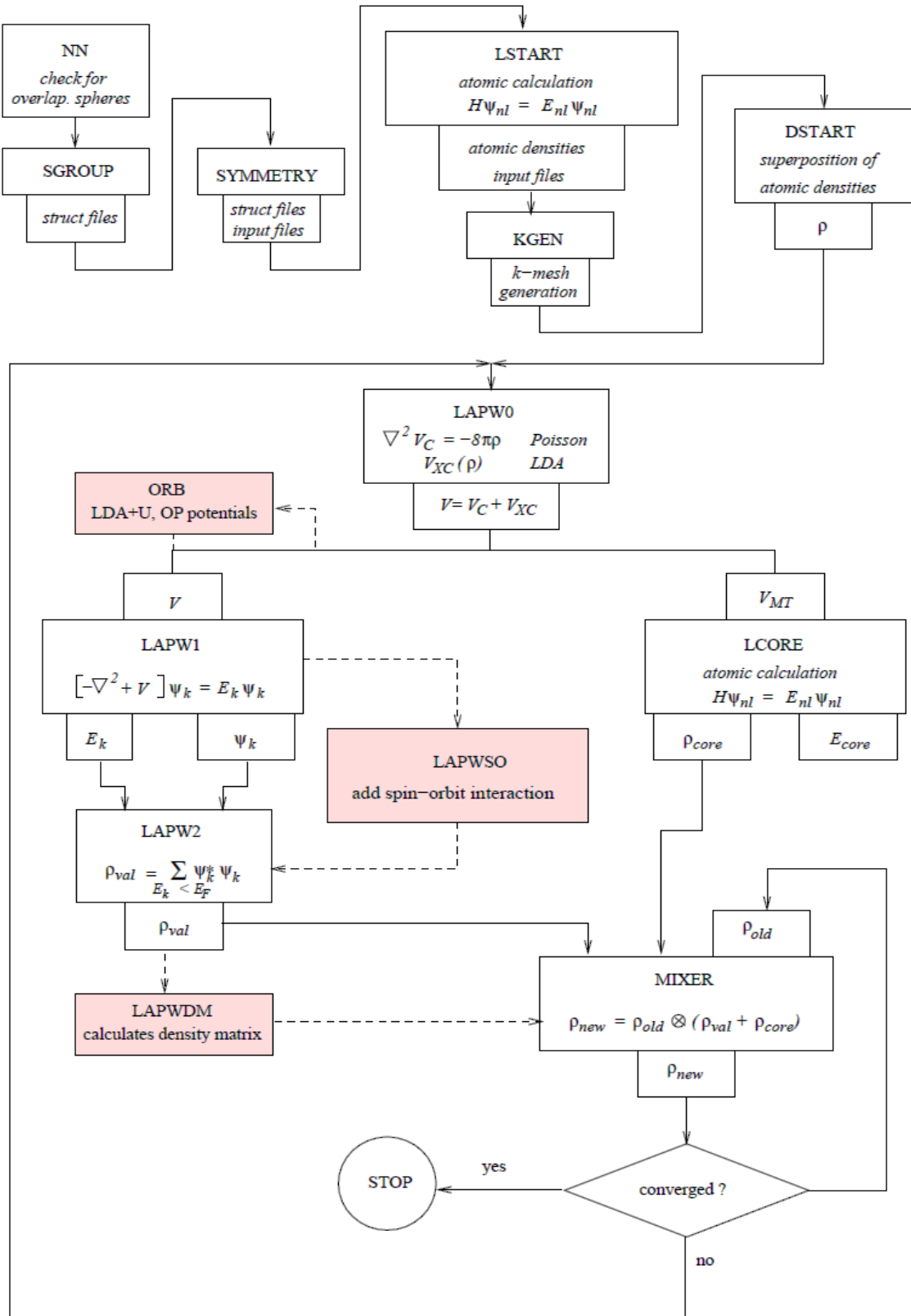


Figure II.3 : Schéma algorithmique de Wien2k, extrait de la documentation de Wien2k (page 47 du guide d'utilisateur de Wien2k) [252].

## II.7 La simulation des cellules solaires

L'utilisation d'environnements de machines virtuelles comme les ordinateurs pour effectuer des méthodes d'analyse numérique sur des problèmes réels est considérée comme une tâche hautement prioritaire. L'intégration des ordinateurs dans la résolution de problèmes numériques a conduit le chercheur à découvrir la méthode la plus efficace pour résoudre des problèmes complexes. Les ordinateurs ont permis de gagner un temps précieux et d'optimiser facilement n'importe quel problème de conception en temps réel sans le mettre en œuvre physiquement dans des environnements d'essai réels. Par conséquent, les universités mondiales mettent l'accent sur la formation assistée par ordinateur.

La simulation de dispositifs électriques de cellules solaires complètes a toujours aidé à comprendre les mécanismes qui limitent les performances de ces dispositifs. Plusieurs études entièrement basées sur des simulations numériques [263]–[265] ou comprenant au moins des simulations complémentaires [266]–[269] ont été publiées. Le logiciel *Solar Cell Capacitor Simulator* 1D (SCAPS-1D) [270] est largement utilisé pour les cellules solaires à couche mince.

### II.7.1 Les équations de base des semi-conducteurs

Pour analyser une cellule solaire à l'aide d'un logiciel d'analyse numérique, ce dernier doit être capable de résoudre les équations de base des semi-conducteurs. Ces équations sont essentielles pour analyser les performances et le rendement des cellules solaires. L'équation de Poisson (équation II.41) pour le potentiel électrostatique est l'équation directrice parmi celles-ci [271].

$$-\frac{d}{dx}\left(\varepsilon(x)\frac{dV}{dx}\right) = q[p(x) + p_t(x) - (n(x) + n_t(x)) + N_D^+(x) - N_A^-(x)] \quad (\text{II.41})$$

Où  $p(n)$ ,  $p_t(n_t)$ ,  $q$ ,  $V$ ,  $\varepsilon$ ,  $N_D^+$  ( $N_A^-$ ) sont : la concentration de trous libres (électrons), la densité de capture des trous (électrons), la charge électronique, le potentiel électrostatique, la permittivité et la concentration de dopage du donneur (accepteur) ionisé respectivement.

Et pour résoudre l'équation II.41 pour  $V$  en fonction de la valeur de position de  $x$ , il faut réarranger l'expression de la concentration des porteurs ( $p$ ,  $n$ ). Dans les semi-conducteurs, il existe différents mécanismes de transport de porteurs. Les équations

de continuité incluent des phénomènes dépendant du temps tels que la génération, la recombinaison et l'injection à faible niveau. L'effet de la dérivation, de la diffusion, de la génération thermique indirecte ou directe, ou de la recombinaison donne lieu à un changement de la concentration de porteurs en fonction du temps. Le changement net de la concentration de porteurs est la différence entre la génération et la recombinaison, plus le courant net entrant et sortant de la région spécifiée. La deuxième équation est appelée équation de continuité (équation II.42 et équation II.43).

$$\text{Continuité des électrons :} \quad -\frac{\partial J_n}{\partial x} = -q(R_n - G + \frac{\partial n}{\partial t}) \quad (\text{II.42})$$

$$\text{Continuité des trous :} \quad -\frac{\partial J_p}{\partial x} = q(R_p - G + \frac{\partial p}{\partial t}) \quad (\text{II.43})$$

Avec  $J_n(J_p)$ ,  $R_n(R_p)$  and  $G$  sont : la densité de courant des électrons (trous), le taux net de recombinaison des électrons (trous) par unité de volume, et la recombinaison totale respectivement.

Les résultats des équations II.41, II.42 et II.43 dépendent de manière non linéaire de la concentration des porteurs de charge ( $p, n$ ). Ces équations seront donc résolues par des techniques numériques avec des approches standard telles que la discrétisation de l'équation, la discrétisation du dispositif et l'ensemble des conditions aux limites. Pour mesurer les caractéristiques du courant de la cellule solaire, le simulateur doit être capable de résoudre l'équation de drift-diffusion pour le courant dans la cellule solaire. L'équation de la drift-diffusion des porteurs de charge est donnée dans l'équation II.44 et l'équation II.45 :

$$J_n = q\mu_n n \frac{\partial V}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{II.44})$$

$$J_p = q\mu_p p \frac{\partial V}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (\text{II.45})$$

( $\mu_n, \mu_p$ ) mobilités des porteurs, ( $D_n, D_p$ ) coefficient de diffusion des électrons et des trous et, d'après la relation d'Einstein, le coefficient de diffusion dépend de la mobilité du porteur avec la durée de vie du porteur.

Il existe plusieurs logiciels de formation disponibles pour l'analyse numérique des cellules solaires qui résolvent ces équations fondamentales des semi-conducteurs. Les logiciels disponibles gratuitement à des fins éducatives sont énumérés ci-dessous :

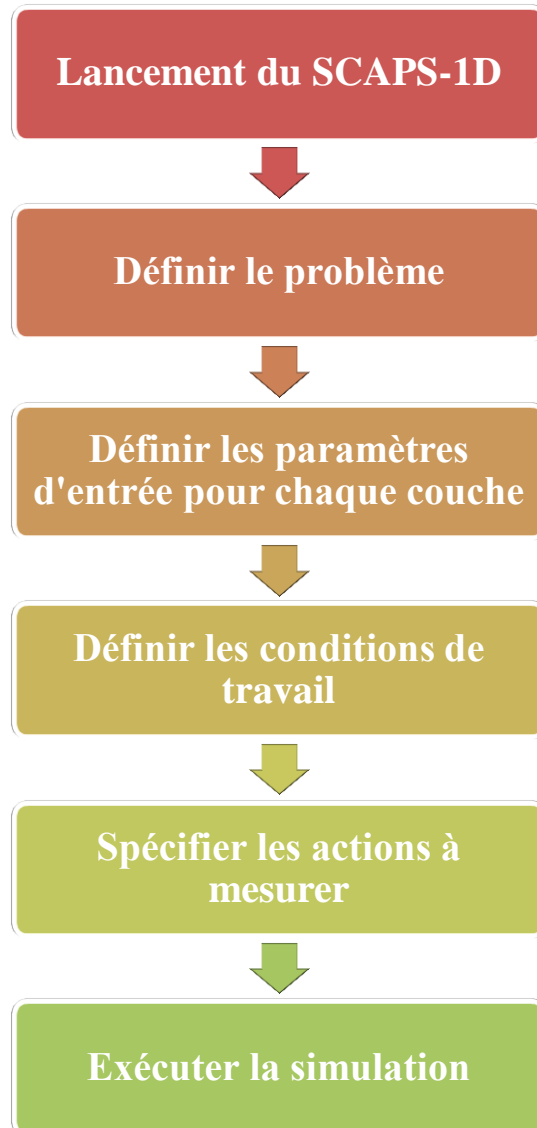
- ✓ SCAPS-1D (*Solarcell capacitance simulator*)
- ✓ AMPS-1D (*Analysis of Microelectronics and Photonics Structures*)
- ✓ AFORS-HET (*Automat FOR Simulation of HETerostructures*)
- ✓ PC1D
- ✓ ASA (*AmorphousSemiconductorAnalysis*)

Parmi les différents logiciels énumérés ci-dessus, nous utilisons SCAPS-1D pour notre travail.

## II.7.2 SCAPS-1D

SCAPS (*SolarCell Capacitance Simulator*) est un programme de simulation de cellules solaires unidimensionnelles développé par le département d'électronique et de systèmes d'information (ELIS) de l'université de Gent, en Belgique[270]. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement : Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, StefaanDegrave et Johan Verschraegen. Le SCAPS-1D est une application Windows écrite en code C.

Nous pouvons ajouter jusqu'à sept couches à un dispositif et les paramètres physiques et électriques peuvent être introduits dans chaque couche. Des modèles simples sont utilisés pour la dépendance de la température sur la densité effective des états et la vitesse thermique. D'autres paramètres tels que la bande interdite et les mobilités sont indépendants de la température. Nous pouvons définir jusqu'à trois niveaux profonds pour chaque couche et trois états d'interface peuvent être placés entre ces couches. Ces niveaux profonds peuvent être distribués énergétiquement dans la zone interdite (niveau unique, uniforme, gauss ou queue exponentielle). Les niveaux profonds peuvent également varier dans l'espace à l'intérieur de la couche (uniformément, par paliers, linéairement ou exponentiellement). Toutes les autres propriétés sont spatialement uniformes pour chaque couche. Ainsi, pour introduire les jonctions graduelles dans le dispositif, plusieurs couches doivent être utilisées. La procédure de simulation via le logiciel SCAPS est détaillée dans la figure II.4.



*Figure II.4 : Processus de simulation SCAPS-1D*

Tout d'abord, la géométrie de la cellule est insérée. Ensuite, les paramètres des matériaux sont définis. L'équation de Poisson et les équations de continuité sont discrétisées en différents points de maillage. La discrétisation est effectuée en appliquant la méthode des différences finies (FEM) et les densités de courant sont modélisées à l'aide du processus de Scharfetter-Gummel [272]. Dans les points de maillage désignés,  $V$ ,  $n$  et  $p$  sont calculés de manière itérative par la méthode de Gummel [273]. Les modèles physiques tels que  $G$ ,  $U$ ,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont améliorés après chaque itération.

La recombinaison dans les niveaux massifs profonds et leur occupation ont été décrites par le formalisme de Shockley-Read-Hall (SRH). La recombinaison dans les états d'interface est décrite par une extension du formalisme SRH, qui permet l'échange d'électrons entre l'état d'interface et les deux bandes de conduction adjacentes, et de trous entre l'état et les deux bandes de valence adjacentes.

SCAPS peut simuler  $J(V)$ ,  $C(V)$ ,  $C(f)$ ,  $QE$  (efficacité quantique) et la réponse spectrale [274]. Chaque mesure peut être calculée à la lumière ou à l'obscurité et en fonction de la température. Pendant le processus de résolution des simulations, le diagramme de la bande d'énergie, la charge et les courants dans le dispositif sont affichés à l'écran pour chaque tension de polarisation intermédiaire ou longueur d'onde. Ces solutions intermédiaires peuvent ensuite être sauvegardées dans un fichier. Lorsque la simulation est terminée, les caractéristiques peuvent être visualisées et comparées aux caractéristiques d'autres simulations, qui peuvent également être sauvegardées dans un fichier. En résultat, quatre paramètres photovoltaïques sont obtenus : le rendement de conversion de la puissance, la densité de courant de court-circuit, le facteur de remplissage et la tension en circuit ouvert (PCE,  $J_{cc}$ , FF et  $V_{co}$ ). Cette fonction fait de SCAPS un programme très interactif.

## II.8 Conclusion

Le code Wien2k, utilisé pour les simulations ab-initio, et l'approche DFT ont d'abord été présentés dans ce chapitre. Ensuite, nous avons passé en revue les équations fondamentales introduites dans le logiciel SCAPS-1D.



## *Chapitre III*

# *Effet de la déformation sur les propriétés de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$*

### III.1 Introduction

La gestion des déformations est un mécanisme impressionnant qui permet d'améliorer l'efficacité des dispositifs semi-conducteurs [275]. Toutefois, les techniques les plus couramment utilisées pour appliquer une contrainte sont la pressurisation hydrostatique [54], [276], [277], l'électrostriction [278], le recuit [279–281], la force de Van der Waals [282], le décalage de la dilatation thermique [283] et la transition de phase du substrat induite par la chaleur [284]. Il a été établi précédemment que la mobilité, la masse effective et le coefficient d'absorption optique pouvaient être contrôlés par l'application de contraintes externes [279], [280], [285]. En outre, en appliquant une déformation compressive de 2.4 %, Chen et al. [284] ont obtenu une stabilité de phase de plus de 360 jours par rapport au  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  méta-stable sans déformation. La bande interdite de ce dernier composé a également été réduite et sa mobilité des porteurs a été augmentée par Chen et al. [284].

Dans ce chapitre, sur la base de calculs utilisant la méthode des ondes planes à potentiel complet augmenté (FP-LAPW), nous étudions le comportement de la mobilité, de l'absorption et de l'énergie de la bande interdite de double pérovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sous l'effet de déformations, à la fois par traction et par compression.

### III.2 Méthode et paramètres de calcul

Dans ce chapitre, tous les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées à tout potentiel et des orbitales locales (FP-APW +  $l_0$ ) [251], [286], telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2k [287]. Dans cette technique, la cellule unitaire est divisée en deux régions : les régions interstitielles et les sphères muffin-tin (MT) avec un rayon MT ( $R_{\text{mt}}$ ) qui est choisi en supposant que les sphères MT ne se chevauchent pas. Les rayons MT utilisés ici sont égaux à 2.5, 2.41 et 2.45 a.u. pour Cs, Sn et I, respectivement. Les fonctions d'onde électroniques sont développées jusqu'aux valeurs  $l_{\text{max}}$  qui sont égales à 4 et 10 à l'extérieur et à l'intérieur des sphères MT, respectivement. En outre, les expansions des fonctions d'onde et de la densité de charge ont été coupées en utilisant les paramètres  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$  et  $G_{\text{max}} = 12$ . Nous avons utilisé 800 k-points pour l'intégration à travers la zone de Brillouin; un tel maillage s'est avéré suffisant pour atteindre la convergence nécessaire. Le potentiel d'échange-corrélation est traité à l'aide de l'approximation du

gradient généralisé (GGA) développée par Wu et Cohen (GGA-WC) [288]. Cependant, comme l'approximation GGA donne des valeurs sous-estimées de la bande interdite, le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ) sous la forme de Tran-Blaha [238], [243] est également utilisé dans ce travail.

### III.3 Résultats et discussion

#### III.3.1 Propriétés de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

##### III.3.1.1 Propriétés structurales

La structure de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  à site vacant est formée en doublant la cellule unitaire pérovskite  $\text{ABX}_3$  conventionnelle ( $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$ ) et en supprimant un cation de site B sur deux pour former un réseau cubique à faces centrées d'unités octaédriques  $\text{BX}_6$  isolées, entre lesquelles viennent s'intercaler des cations de site A dans le vide. La structure peut également être considérée comme une double pérovskite ordonnée de formule  $\text{A}_2\Box\text{BX}_6$ , avec un ordre de sel rocheux des octaèdres  $[\text{BX}_6]$  et  $[\Box\text{X}_6]$ , où  $\Box$  désigne un site vacant. Cette double pérovskite à site vacant  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  cristallise dans la structure cubique de type  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  [28] (Voir la figure III.1) et présente une similarité avec  $\text{CsSnI}_3$  en retirant un octaèdre  $[\text{BX}_6]$  sur deux. Dans cette structure, les atomes de Cs sont placés dans la position 8c (0.25, 0.25, 0.25), les atomes de Sn sont situés au centre des octaèdres  $[\text{SnI}_6]^{-2}$  dans les positions 4a (0, 0, 0), et les atomes d'iode sont placés dans les sites 24e ( $u, 0, 0$ ).

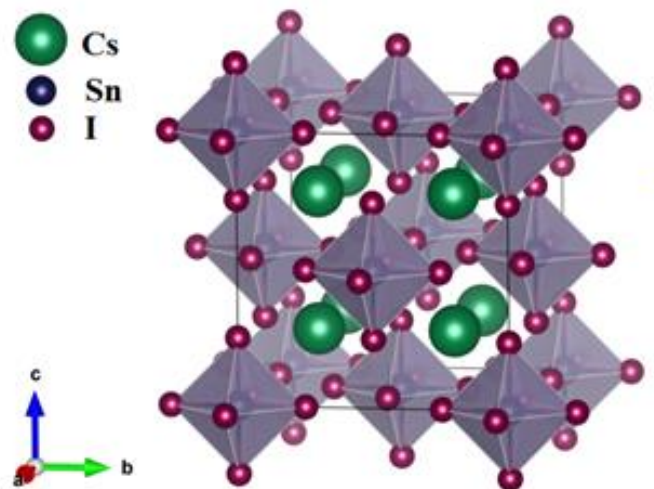


Figure III.1 : Représentation de la structure cristalline du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Suivant le type de structure du composé Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, nous avons tout d'abord relaxé le paramètre interne  $u$  avec des critères de convergence de force de  $1.10^4$  Ry/a.u, puis nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume. Le paramètre de réseau à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont déterminés après ajustement de l'énergie totale  $E(V)$  obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan [289] donnée par la formule suivante:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Avec :  $V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\frac{1}{B'}}$

Où  $B$  désigne le module de compressibilité et  $B'$  sa dérivée,  $V_0$  est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre  $a_0$  du réseau à l'état fondamental et  $E_0$  représente l'énergie correspondante au volume  $V_0$  qui est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$  de l'équation précédente. Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de la courbe et ceci selon l'expression :

$$B = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.2})$$

Et sa dérivée :  $B' = \frac{\partial B}{\partial P}$

Les valeurs obtenues (tableau III.1) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [11], [290] et théoriques [291], [292].

**Tableau III.1 :** La constante de réseau  $a$  calculée, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , ainsi que le paramètre de déplacement de l'anion  $u$  pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>.

	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$u$
<b>Nos résultats FP-APW-GGA</b>	11.59	20.54	5.6	0.2475
<b>Résultats expérimentaux</b>	11.638 [290] 11.627 [11]			0.245[290]
<b>Autres résultats théoriques</b>	11.82 [291] 11.935 [292]	4.68[293] 9.46[292]		

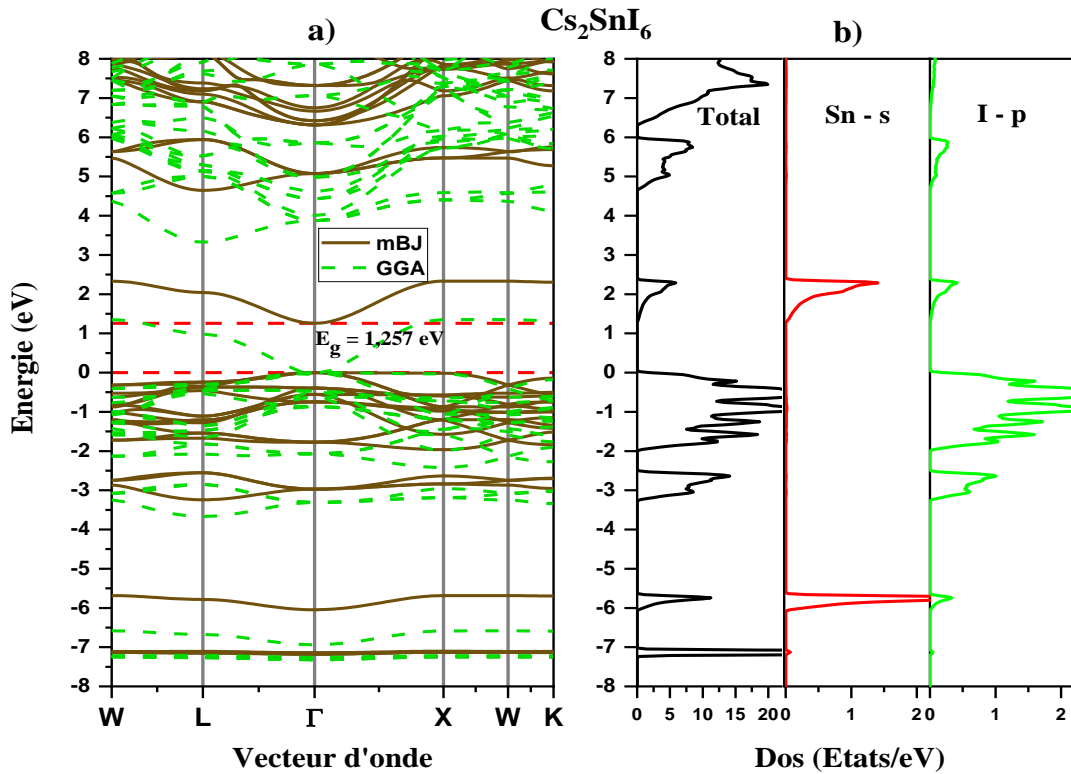
### III.3.1.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du matériau sont essentielles car elles permettent d'examiner et de comprendre le type de liaisons qui se forment entre les différents éléments qui le composent. Les structures de bandes, les densités de charge et les densités d'état sont des exemples de ces propriétés.

#### III.3.1.2.1 La structure de bande d'énergie et les densités d'états

Dans la zone de Brillouin d'une structure cristalline donnée, la structure des bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres liées aux bandes de conduction et de valence le long de certaines directions. L'une des principales raisons de calculer la structure des bandes électroniques est de déterminer la bande interdite, qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et de la bande de conduction inférieure, car cela peut donner un aperçu des utilisations potentielles pour diverses applications.

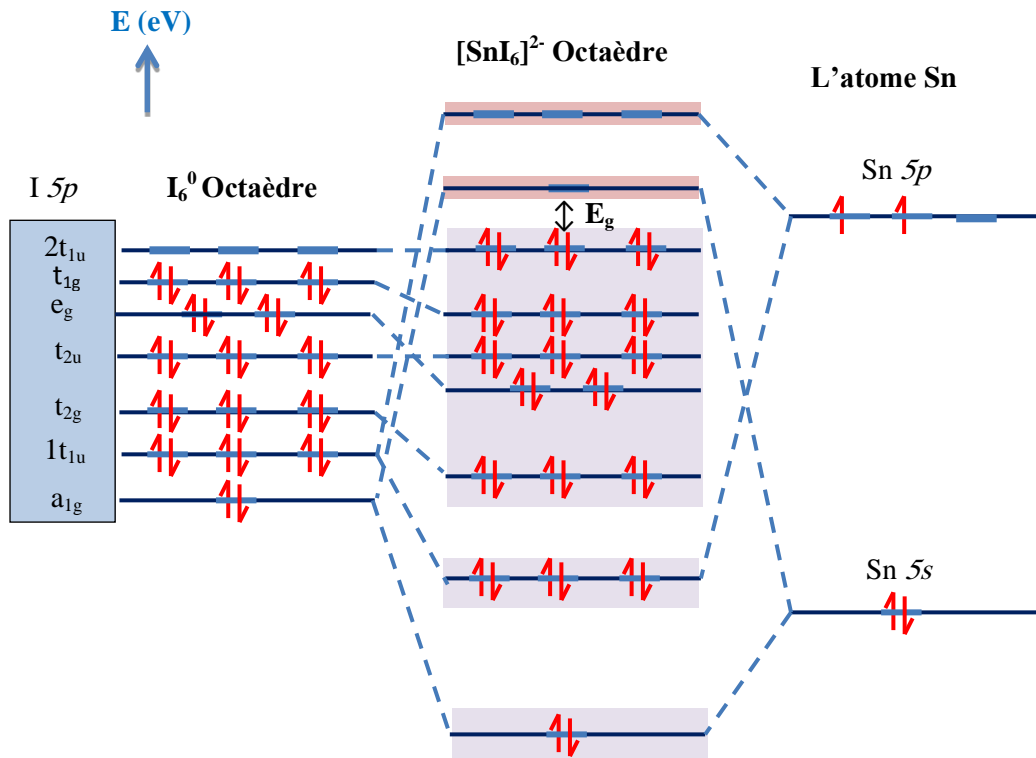
Les structures de bandes calculées le long des axes de symétrie dans la zone de Brillouin de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  à l'aide des approches GGA-WC et mBJ sont présentées dans la figure III.2a. En appliquant l'approximation GGA-WC, cette figure montre qu'il n'y a pas de bande interdite entre le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC), ce qui indique que le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se comporte de manière semi-métallique avec  $E_g = 0$ . Cette caractéristique de la structure de bande du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  est en désaccord avec les résultats expérimentaux. Cependant, en utilisant l'approche mBJ pour le potentiel d'échange-corrélation, on peut noter que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$  dans la zone de Brillouin, tandis que le minimum de la bande de conduction se trouve au point  $\Gamma$ . Cela suggère que le matériau en question est un semi-conducteur à bande interdite directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). La valeur calculée de cette bande interdite est de 1.257 eV pour  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Visiblement, la valeur de la bande interdite obtenue par l'approximation mBJ est en bon accord avec les données des mesures expérimentales disponibles de 1.26 eV[293], 1.25 eV[28], et 1.3 eV[29].



**Figure III.2 :** a) Structures de bandes électroniques du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  calculées avec les fonctionnelles GGA et mBJ et b) densités d'états totales et partielles du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

La Figure III.2b montre les densités d'états totales et partielles du matériau double pérovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  qui correspondent aux structures de bandes électroniques présentées dans la Figure III.2a. Le niveau de Fermi est fixé à l'énergie zéro. Grâce au diagramme de la densité partielle d'états, nous pouvons connaître les orbitales qui composent la bande de valence et la bande de conduction, ainsi que les orbitales qui dominent dans chaque bande, comme nous le constatons, l'orbitale dominante dans la bande de valence est p-I, tandis que l'orbitale s-Sn mixé avec l'orbitale p-I dominant la bande de conduction.

Selon la théorie des groupes, les 18 orbitales I '5p' des octaèdres  $[\text{SnI}_6]$  sont divisées en sept groupes[294] (voir figure III.3).

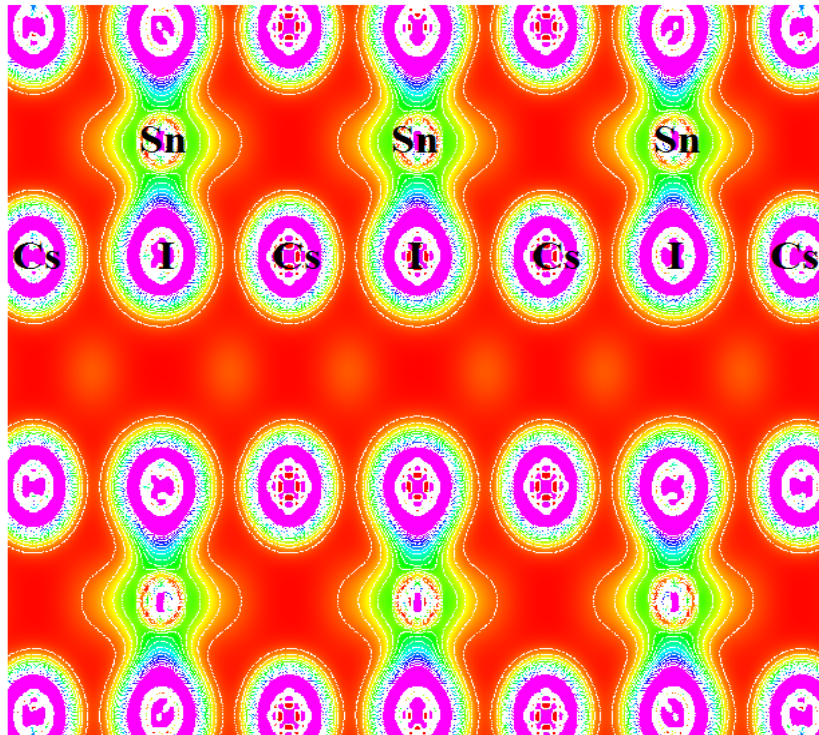


**Figure III.3 :** Diagramme d'interaction qualitative pour un octaèdre  $\text{SnI}_6$

Les six orbitales radiales I '5p' forment trois groupes d'états de liaison  $a_{1g}$  et  $e_g$  et  $t_{1u}$  entre les atomes I. Les 12 orbitales I '5p' tangentielles produisent quatre groupes triplement dégénérés d'états de liaison I-I  $1t_{1u}$  et  $t_{2g}$  et d'états anti-liaison I-I  $t_{2u}$  &  $t_{1g}$ . Ainsi, les orbitales anti-liants 'Sn5 s - I5 p'  $a_{1g}$  inoccupées forment le MBC. Cette hybridation Sn 's'-I 'p' provient des interactions entre les atomes de Sn et les ligands iodés des octaèdres  $[\text{SnI}_6]$ . En revanche, les orbitales I'5p' occupées ( $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1g}$  et  $2t_{1u}$ ), qui sont anti-liées entre deux ions I et non liées aux états associés à Sn, forment la MBV.

### III.3.1.2.2 Densité de charge

Nous pouvons examiner la nature des liaisons dans la pérovskite double  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en examinant également la densité de charge. Les cartes de densité des électrons de valence (voir figure III.4) révèlent le partage significatif des charges entre les atomes Sn et I en raison de la faible différence d'électronégativité entre eux, ce qui indique clairement la formation de liaisons covalentes Sn-I.



**Figure III.4 :** Cartes de densité électronique de valence le long du plan (111) de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Toutefois, on observe une densité électronique non sphérique pour les atomes de Cs et l'absence de partage de la charge de ces atomes avec les atomes de Sn ou de I, ce qui entraîne une liaison ionique.

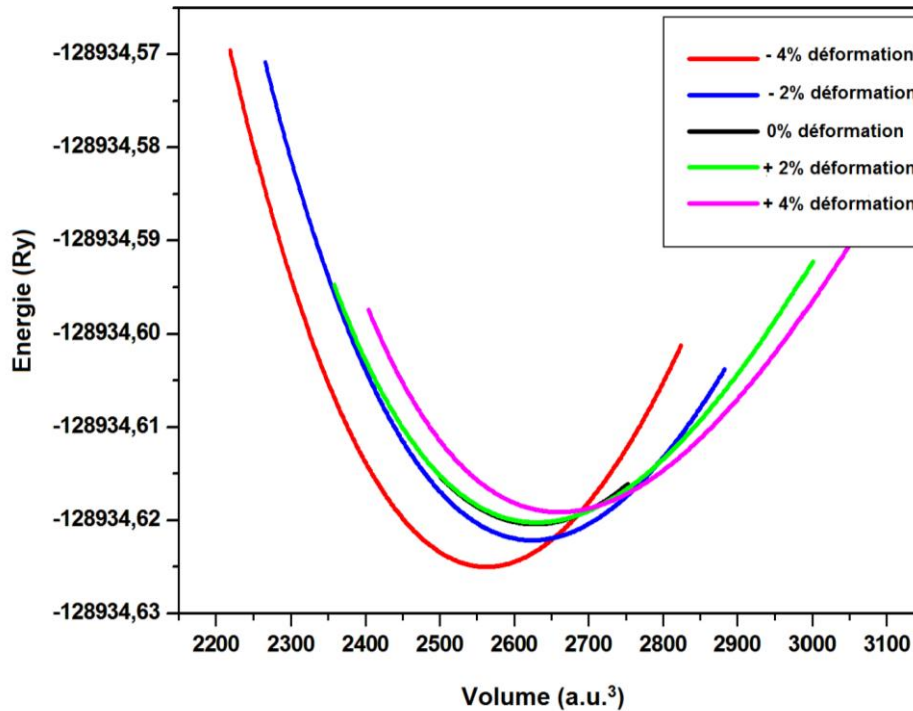
### III.3.2 Les effets de la déformation

Pour étudier l'effet de la déformation sur les propriétés électroniques et optiques du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , nous avons modélisé la déformation appliquée comme suit :



$$\varepsilon = \left( \frac{L_{\text{déformation}}}{L_0} - 1 \right) * 100\% \quad (\text{III.3})$$

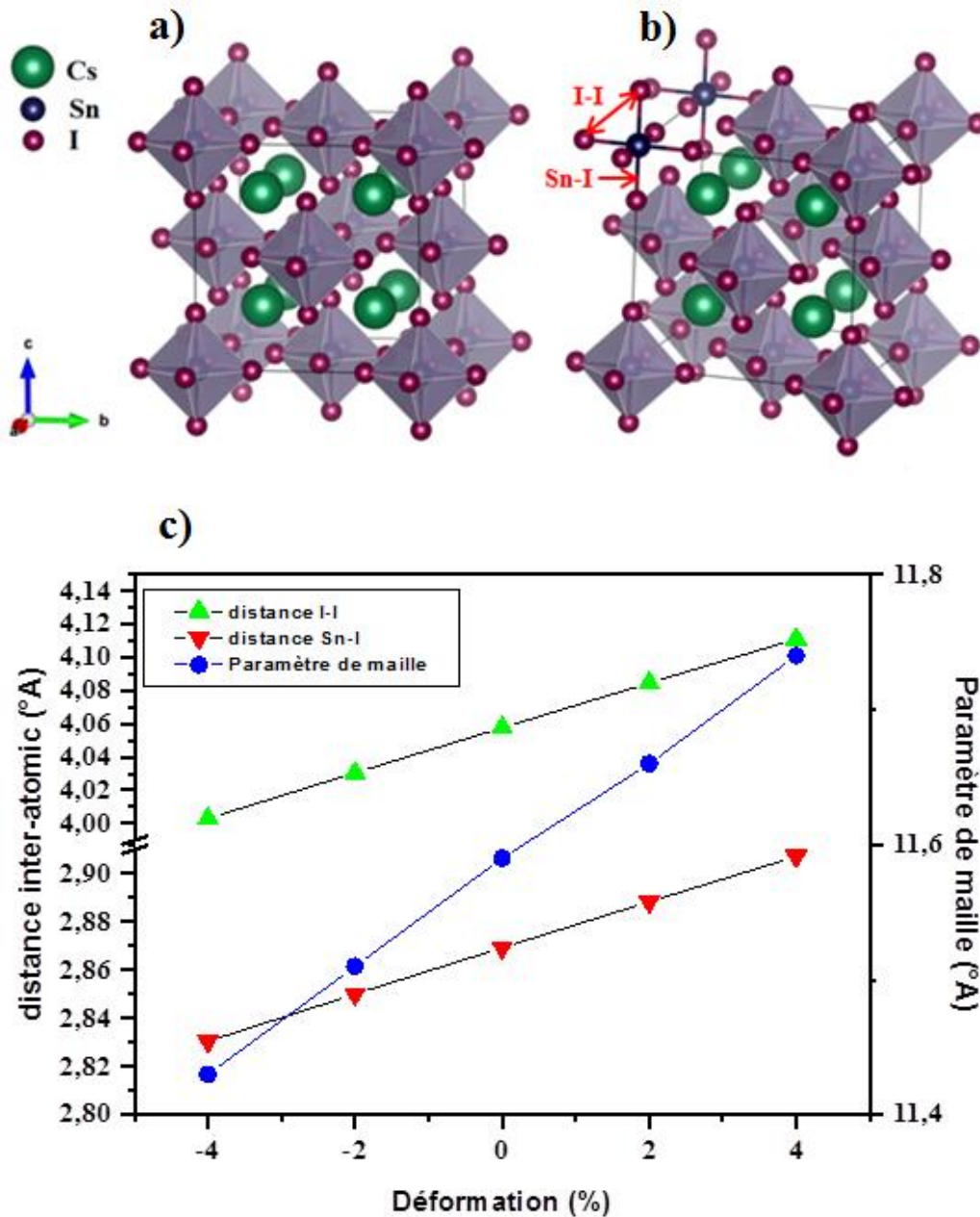
Où  $L_{\text{déformation}}$  est la constante de réseau de l'état déformé, et  $L_0$  est la constante de réseau du matériau massif non déformé.



**Figure III.5 :** L'énergie calculée en fonction du volume de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  non déformé et déformé

Dans nos calculs, les différentes déformations hydrostatiques sont appliquées allant de -4 % pour les déformations de compression à +4 % pour les déformations de traction par rapport au réseau non déformé. Par conséquent, au départ, nous analysons d'abord l'effet de la déformation sur la position atomique et les longueurs de liaison en relaxant la position atomique du composé  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  déformé, puis nous calculons l'énergie en fonction du volume (figure III.5).

La figure III.6 illustre la constante de réseau et les longueurs de liaison en fonction de la déformation appliquée. Cette figure montre que les distances interatomiques Sn-I, I-I et Cs-I augmentent sous l'effet de la traction et diminuent en fonction de la compression.



**Figure III.6 :** a) Structure cristalline du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , b) vue de dessus des longueurs de liaison et c) évolution du paramètre de réseau et des longueurs interatomiques du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en fonction des déformations.

En outre, pour analyser la stabilité des composés  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  non déformés et déformés, l'énergie de formation  $E_f$  est calculée comme suit :

$$E_f(\text{Cs}_2\text{SnI}_6) = (E_T(\text{Cs}_2\text{SnI}_6)) - [2E_{\text{Cs}} + E_{\text{Sn}} + 6E_{\text{I}}] \quad (\text{III.4})$$

Où  $E_T(\text{Cs}_2\text{SnI}_6)$  est l'énergie totale et  $E_{\text{Cs}}$ ,  $E_{\text{Sn}}$ , et  $E_{\text{I}}$  sont les énergies des atomes Cs, Sn, et I, respectivement. D'après le tableau III.2, il est évident que la valeur  $E_f$  estimée

est négative pour les cas non déformés et déformés, ce qui suggère la stabilité thermodynamique du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sous l'effet des déformations hydrostatiques appliquées.

### **III.3.2.1 Propriétés électroniques en fonction de la déformation**

#### **III.3.2.1.1 La structure de bandes d'énergie**

La figure III.7 présente les structures de bandes, densités d'états totales et projetées par orbite pour le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sous des déformations de -4 %, -2 %, 0 %, +2 % et +4 %, respectivement, en utilisant l'approximation mBJ de Tran-Blaha. Cette figure montre que le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  reste un semi-conducteur avec une bande interdite directe sous les déformations appliquées, et la valeur de la bande interdite passe de 1.257 eV pour le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  non déformé à 1.316 eV pour des déformations de compression de -4 %. Cependant, la valeur de la bande interdite diminue à 1.211 eV dans le cas d'une déformation de +4 % par rapport au composé  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  non déformé.

#### **III.3.2.1.2 Les densités d'états**

Les densités d'états présentées dans la figure III.7 révèlent que les orbitales atomiques constituant le MBV et le MBC restent pratiquement inchangées malgré les variations de déformation. La déformation par traction rapproche les bandes de valence les unes des autres et les rend plus denses. Les contraintes de compression, en contrepartie, élargissent les espaces entre les bandes de valence. En revanche, sous l'effet des déformations de compression, la bande de valence s'élargit.

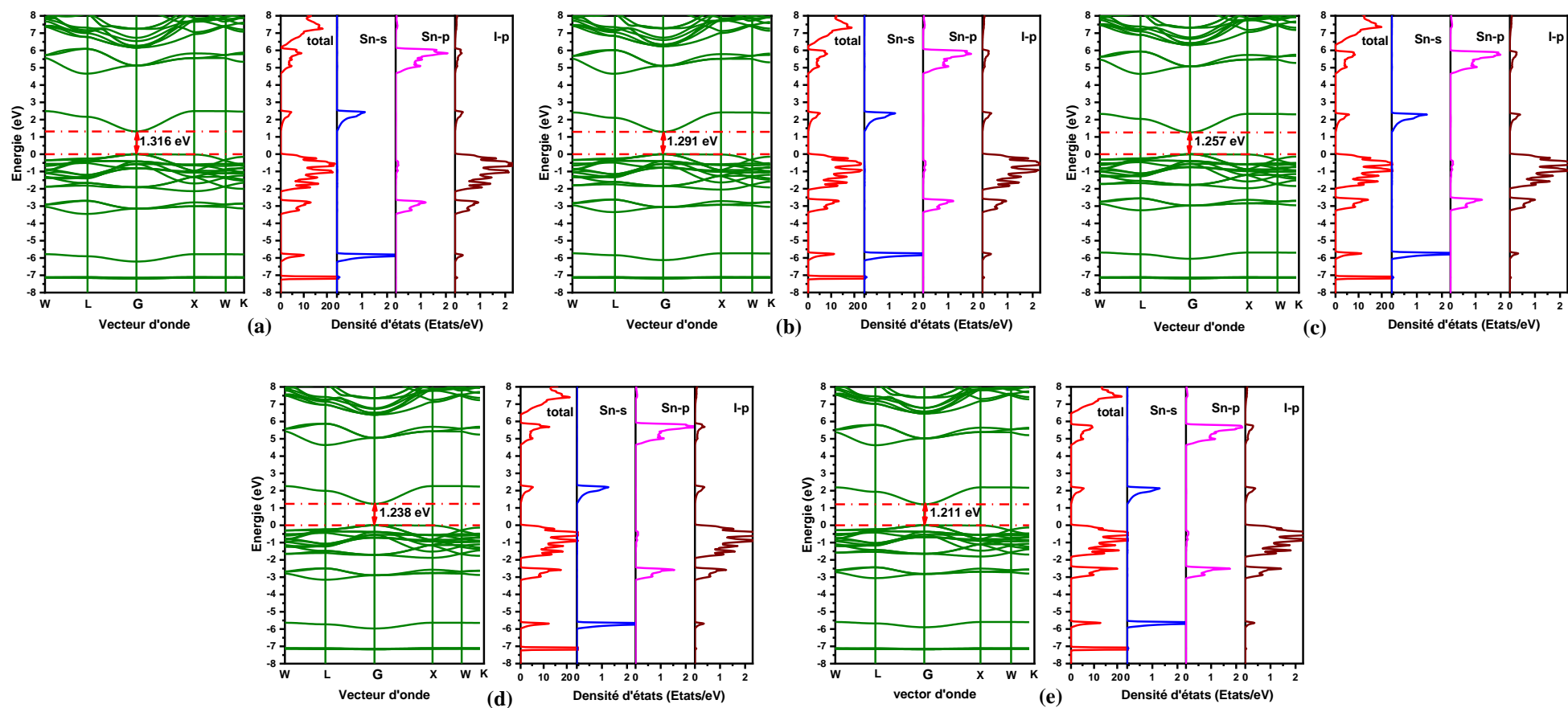


Figure III.7 : Structures de bandes, densités d'états totales et projetées par orbite pour le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  : (a) déformation de -4%, (b) déformation de -2%, (c) déformation de 0%, (d) déformation de 2%, (e) déformation de 4%.

En outre, on observe que le MBC se déplace vers le haut ou vers le bas sous l'effet d'une déformation par compression ou par traction, respectivement. Ce fait indique que l'évolution de la bande interdite du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations provient principalement du déplacement du MBC. Il est bien connu que lorsque les atomes des cristaux sont rapprochés, l'interaction interatomique augmente et les états d'énergie de liants et d'anti-liants qui en résultent sont plus éloignés en termes d'énergie dans un tel cas. Par conséquent, sous l'effet d'une contrainte hydrostatique de compression, la bande interdite du semi-conducteur s'élargit, tandis que sous l'effet d'une contrainte hydrostatique de traction, elle se réduit [295].

La figure III.6 montre que la distance interatomique Sn-I peut être réduite ou augmentée sous l'effet des déformations dues à la compression et à la traction et que, par conséquent, le MBC est déplacé vers des niveaux d'énergie plus élevés ou plus bas. La bande de valence est composée d'orbitales non liantes qui ne sont pas affectées de manière significative par la variation de la distance interatomique. Par conséquent, les maxima de la bande de valence ne sont que légèrement affectés par les déformations.

### III.3.2.1.3 Les masses effectives et les mobilités des porteurs

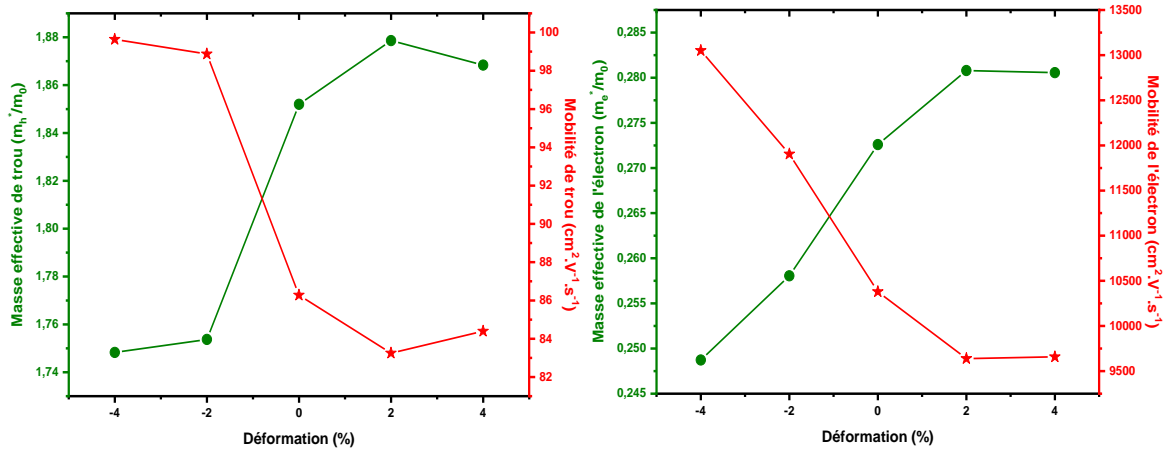
Par ailleurs, nous avons calculé pour le composé Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> la masse effective des trous ( $m_t^*$ ) près de la MBV et la masse effective des électrons ( $m_e^*$ ) près de la MBC à l'aide de l'équation suivante :

$$m^* = \hbar^2 \left| \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right|^{-1} \quad \text{(III.5)}$$

Où la fonction continue  $E(k)$  a été obtenue en ajustant les énergies  $E$  aux positions  $k$  du bord de la bande à une fonction parabolique[296], [297], et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

La figure III.8 montre que la masse effective des électrons est inférieure à celle des trous pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé, ce qui correspond assez bien aux résultats précédents [298]. Cette masse effective d'électrons plus faible est due à la large bande de conduction dispersive au point  $\Gamma$ , qui est définie par les interactions des états électroniques hybridés associés aux atomes Sn et I entre les octaèdres voisins[151]. En revanche, la masse effective des trous plus élevée résulte du degré de

recouvrement plus faible des orbitales du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>[20], car le MBV est principalement constituée d'états p de I. En outre, comme cette masse est liée à la bande interdite et que cette dernière est affectée par les déformations appliquées, on s'attend également à ce que cette masse soit affectée. Par conséquent, nous avons également calculé les masses effectives des trous et des électrons sous l'effet des déformations externes appliquées. En fait, nous avons constaté que les valeurs des masses effectives des trous et des électrons ne changent que légèrement (figure III.8).



**Figure III.8 :** Masses effectives calculées et mobilité de carrière sous différentes déformations.

Dans la base de la théorie du potentiel de déformation [299], [300], la mobilité des porteurs pour le composé Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\mu = \frac{(8\pi)^{1/2} \hbar^4 e C_{ij}}{3(m^*)^{5/2} (k_B T)^{3/2} E_\alpha^2} \quad (\text{III.6})$$

Où  $\hbar$ ,  $C_{ij}$ ,  $e$ ,  $m^*$ ,  $k_B$ ,  $T$  et  $E_\alpha$  sont respectivement la constante réduite de Planck, le module d'élasticité, la charge électronique, la masse effective (du trou ( $m_t^*$ ) ou de l'électron ( $m_e^*$ )), la constante de Boltzmann, la température ambiante et la constante du potentiel de déformation. Cette dernière est calculée à l'aide de la relation :

$$E_\alpha = \frac{\partial E_{\text{edge}}}{\partial (\Delta l/l_0)} \quad (\text{III.7})$$

Où  $\partial E_{\text{edge}}$  est le déplacement d'énergie du bord de bande par rapport à la dilatation du réseau,  $\Delta l$  est le changement de la constante de réseau après l'application de la déformation hydrostatique et  $l_0$  est la constante de réseau d'équilibre. Les charges sont

concentrées près du bord de la bande pour une faible concentration de porteurs. Par conséquent, pour les électrons, nous considérons le bord inférieur de la bande de conduction et le bord supérieur de la bande de valence est utilisé pour les trous. Les valeurs calculées de  $E_{\text{MBC}}$ ,  $E_{\text{MBV}}$  et la mobilité des porteurs de trous/électrons  $\mu$  sont récapitulées dans le tableau III.2.

La figure III.8 représente la mobilité calculée des porteurs de trous/électrons  $\mu$  en fonction des déformations de compression et de traction appliquées. Nous remarquons que la mobilité des porteurs d'électrons du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  non déformé est beaucoup plus grande que la mobilité des porteurs de trous. Sous une déformation par traction, la mobilité des porteurs de trous et d'électrons diminue, tandis que la mobilité des porteurs augmente de 16.3 % pour les électrons et de 9.1 % pour les trous sous une déformation par compression de -4 %. On notera ici que les valeurs de mobilité élevées aideront efficacement à séparer les porteurs photogénérés sans permettre la recombinaison dans le matériau lui-même, ce qui conduira à une meilleure réponse photovoltaïque [301], [302].

**Tableau III.2** : Les valeurs calculées de la bande interdite et la masse effective de l'électron et du trou,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$ , les constantes de potentiel de déformation  $E_{MBC}$  (eV) et  $E_{MBV}$  (eV), la mobilité des porteurs  $\mu$  (cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), et l'énergie de formation (eV) de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations.

Déformation (%)	$E_g$	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_h^*}{m_0}$	$E_{MBC}$	$E_{MBV}$	$\mu_e$	$\mu_h$	$E_f$
<b>4%</b>	1.211	0.289	1.912	-4.38	-5.59	8926.88	79.63	-1.7473
<b>2%</b>	1.238	0.280	1.878	-4.36	-5.60	9638.66	83.25	-1.7487
	1.257	0.27	1.852	-4.35	-5.61	10379.97	86.27	-1.720
	1.26[293]							
	1.25[28]							
Exp	1.3[29]							
	1.48[30]							
<b>0%</b>	1.63[31]							
	0.883[293]	0.152[288]	1.417[288]					
Theo	0.36[294]	0.306[288]	1.491[288]					
	0.92[294]							
<b>-2%</b>	1.291	0.264	1.816	-4.34	-5.63	11214.22	90.54	-1.7485
<b>-4%</b>	1.316	0.256	1.787	-4.33	-5.64	12079.28	94.20	-1.7486



### III.3.2.2 Propriétés optiques en fonction de la déformation

Le développement de dispositifs optiques et photovoltaïques est considéré comme une excellente approche pour les matériaux semi-conducteurs. La compréhension des propriétés électroniques des matériaux a été rendue possible par l'étude des propriétés optiques des solides. En raison de son succès dans la détermination de l'énergie de gap avec une précision appréciable [303], et parce que les propriétés optiques sont toujours liées à la structure de la bande électronique, l'étude des propriétés optiques dans cette section n'a été réalisée qu'en utilisant mBJ.

#### III.3.2.2.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique complexe,  $\epsilon(\omega)$ , qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe, peut être utilisée pour décrire les propriétés optiques de la matière. Lorsqu'un matériau interagit avec une onde, sa réponse est régie par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité)  $\epsilon$ . La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. En conséquence, le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau peut être prédit.

La fonction diélectrique complexe peut-être exprimé comme suit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{III.8})$$

Où  $\epsilon_1$  représente la composante réelle qui peut être calculée en utilisant la relation de Kramers-Kronig [304] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.9})$$

Où  $P$  implique la valeur principale de l'intégrale,  $\epsilon_2$  est la composante imaginaire de la fonction diélectrique qui peut être calculée par la relation suivante[305] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} |M_{CV}(\mathbf{k})|^2 \delta[\omega_{CV}(\mathbf{k}) - \omega] d^3\mathbf{k} \quad (\text{III.10})$$

Où le symbole de l'intégrale représente une intégration sur la première zone de Brillouin,  $M_{CV}(\mathbf{k}) = \langle u_{C\mathbf{k}} | e \cdot \nabla | u_{V\mathbf{k}} \rangle$  sont les éléments dipolaires de la quantité de mouvement,  $e$  représente le vecteur potentiel défini par le champ électrique, qui

définit les éléments de la matrice pour les transitions directes entre l'état de la bande de valence  $\mathbf{u}_{Ck}(\mathbf{r})$  et l'état de la bande de conduction  $\mathbf{u}_{Vk}(\mathbf{r})$ , et  $\hbar\omega_{CV}(\mathbf{k}) = E_{Ck} - E_{Vk}$  représente l'énergie de transition correspondante.

Les propriétés optiques des structures Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformées et déformées ont été estimées en utilisant l'approximation mBJ pour le rayonnement incident dans le cas d'énergies de photons allant de 0 à 15 eV. La figure III.9 présente les parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe du composé Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>.

Cette figure montre que la valeur statique diélectrique  $\varepsilon_1(0)$  augmente sous l'effet d'une déformation par compression et, inversement, diminue sous l'effet d'une déformation par traction. Ce comportement est dû à l'augmentation ou à la diminution de la valeur de la bande interdite ( $E_g$ ) sous l'effet de la traction ou de la compression, qui affecte la partie imaginaire  $\varepsilon_2$ , laquelle peut à son tour modifier considérablement la valeur de la partie réelle  $\varepsilon_1$  via les relations de Kramers-Kronig[306]. En outre, le pic principal des spectres  $\varepsilon_1(\omega)$  détecté dans la région ultraviolette (UV) pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non soumis à des déformations se déplace vers le haut (vers le bas) sous l'effet des déformations de compression (de traction).

Les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction sont représentées par les pics de la courbe de variation  $\varepsilon_2(\omega)$ . L'énergie de seuil correspondant au premier point critique pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé est d'environ 1.26 eV, ce qui correspond à l'énergie de gap de ce composé. Ce point critique, qui correspond à la première transition directe du MBV au MBC, se déplace vers des énergies plus élevées à 1.316 eV pour une déformation de -4 % et vers des énergies plus basses à 1.211 eV pour une déformation de +4 %. Au-delà de ce point (premier point critique), la courbe augmente rapidement. Le premier pic positionné dans la région de la lumière visible est directement associé au transfert d'électrons des états I-p occupés vers les états I-p et Sn-s inoccupés. Ce pic et les autres détectés dans la région UV se déplacent en présence des déformations appliquées.

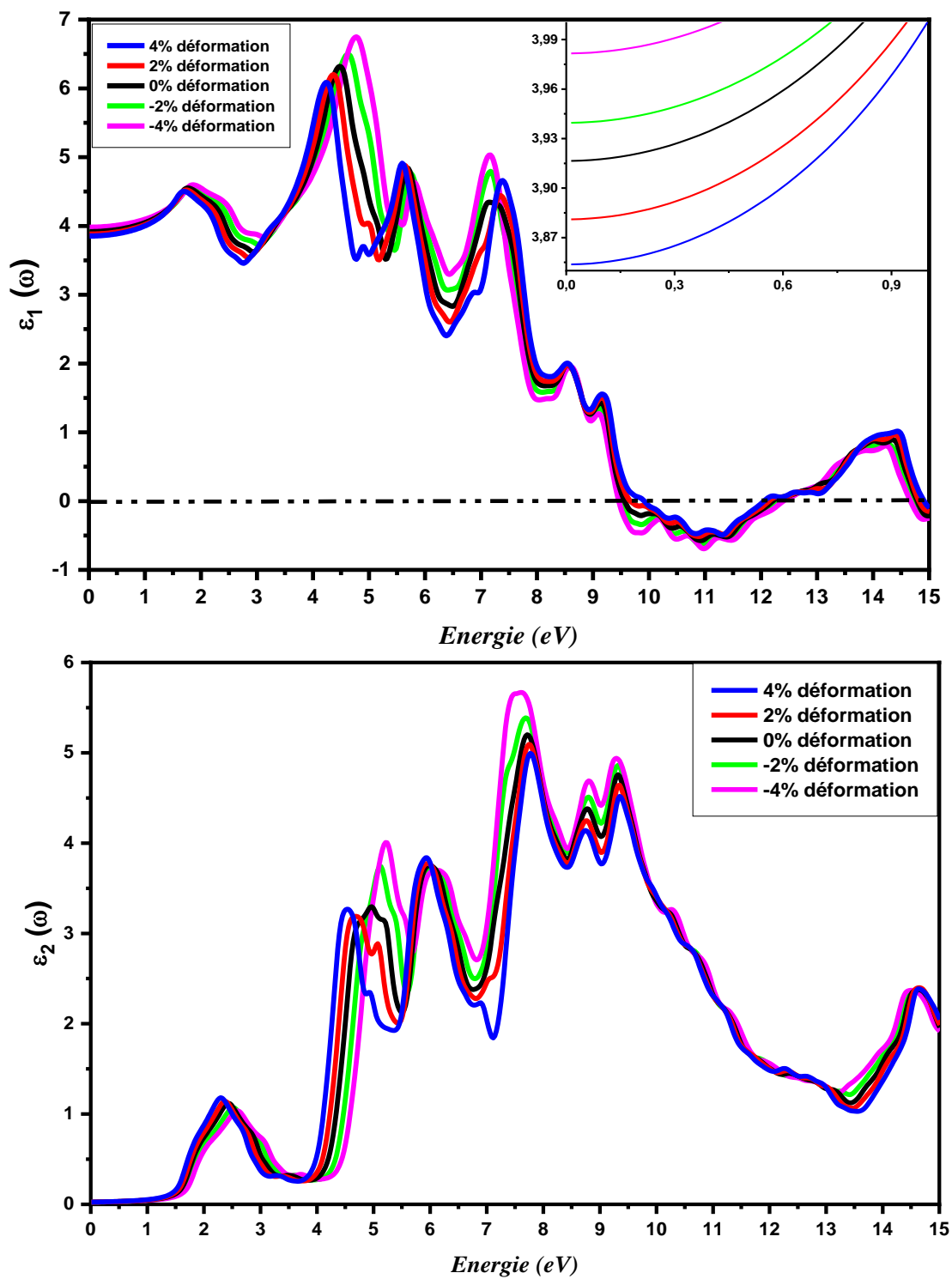


Figure III.9 : Parties réelle et imaginaire calculées de la fonction diélectrique pour Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations.

### III.3.2.2.2 L'indice de réfraction et la réflectivité

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$ . L'indice de réfraction complexe exprime l'interaction de la lumière avec le milieu :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.11})$$

Dans cette équation,  $n(\omega)$  est l'indice de réfraction et  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction, également connu sous le nom d'indice d'atténuation. L'indice de réfraction complexe est proportionnel à epsilon par :

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 \quad (\text{III.12})$$

Les parties réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique s'écrivent alors :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III.13})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.14})$$

Par conséquent, si  $\varepsilon$  est à la fois réel et positif ( $k = 0$ ), l'onde se propage sans être amortie. L'onde est évanescence (réfléchi) si  $\varepsilon$  est réel et négatif ( $n = 0$ ). Enfin, si  $\varepsilon$  est complexe ( $n \neq 0$  et  $k \neq 0$ ), l'intensité de l'absorption et de la réflexion est déterminée en fonction des valeurs de  $\varepsilon_1$  et de  $\varepsilon_2$  (ou  $n$  et  $k$ ).

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  se déduit facilement à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

La réflectivité est un paramètre essentiel qui indique la quantité d'énergie réfléchi à l'interface du solide. En supposant que la surface du cristal est parallèle à l'axe optique, la réflectivité  $R(\omega)$  est calculée directement à partir de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} - 1}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.16})$$

En exploitant les résultats des fonctions  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  calculées, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  ont été estimés (figure III.10).

La figure III.10a montre que l'intensité du spectre  $n(\omega)$  augmente à partir d'une valeur statique  $n(0)$  d'environ 1.979 pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé, pour atteindre un maximum positionné dans la région ultraviolette. Cette valeur statique  $n(0)$  révèle une augmentation/diminution sous des déformations de compression/traction. La même tendance est également observée pour le spectre de réflectivité  $R(\omega)$  présenté dans la figure III.10b. D'après cette figure, il est évident que  $R(0)$  est égal à 10.8 % pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé.

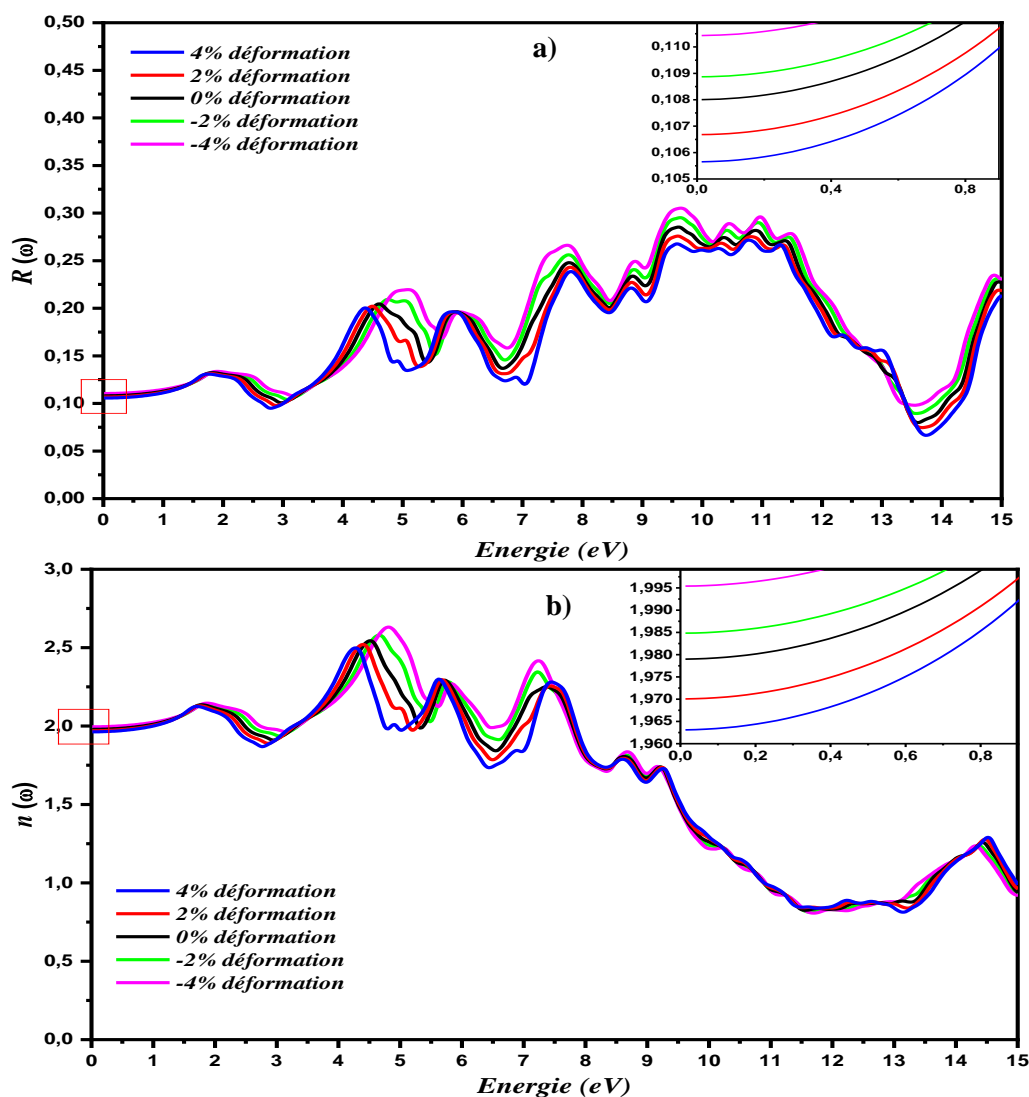


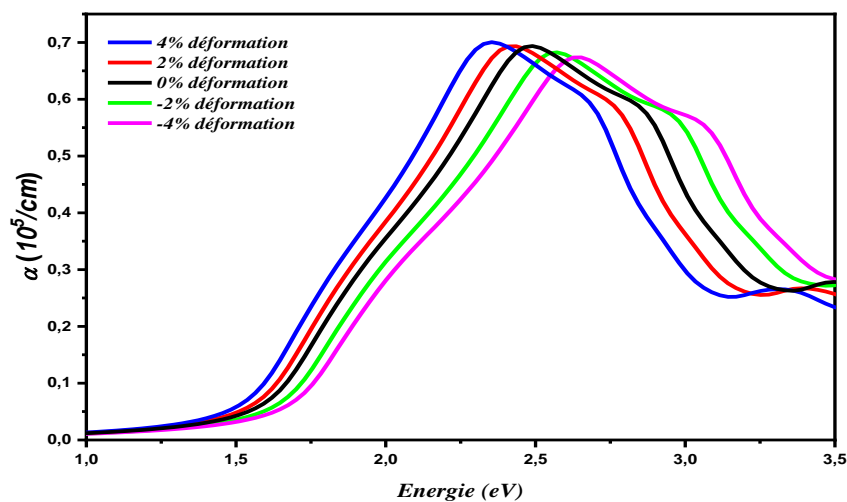
Figure III.10 : a) coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  et b) Indice de réfraction  $n(\omega)$  du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations.

### III.3.2.2.3 Le coefficient d'absorption

L'un des facteurs d'évaluation les plus cruciaux pour les matériaux optoélectroniques et les matériaux potentiels à haut rendement est le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  [307–309]. Il est déterminé par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \left[ \frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

Le comportement du coefficient d'absorption calculé  $\alpha(\omega)$  du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations est présenté dans la figure III.11. Il est clairement observé que les spectres  $\alpha(\omega)$  augmentent leurs intensités lorsque les énergies des photons sont supérieures à la valeur du seuil d'absorption, qui est égale à 1.257 eV pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé. Cette valeur du seuil d'absorption se déplace vers des énergies de photons plus élevées sous une déformation de compression, atteignant 1.291 eV et 1,316 eV pour des déformations de -2 % et -4 %, respectivement. Cependant, cette valeur diminue en cas de traction, atteignant 1.238 eV et 1.211 eV pour des déformations de +2 % et +4 %, respectivement. Nous notons ici une forte absorption pour le composé Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé dans la région de la lumière visible avec la valeur maximale du coefficient d'absorption égale à  $0.67 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la gamme d'énergie inférieure à 2.5 eV, les spectres  $\alpha(\omega)$  augmentent leur intensité sous des déformations de traction et, inversement, au-dessus de cette énergie, la fonction  $\alpha(\omega)$  augmente sous des déformations de compression.



**Figure III.11 :** Courbes du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations.

### III.4 Investigations par SCAPS-1D de l'impact de la déformation sur la performance d'une cellule solaire à pérovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

Après avoir présenté les propriétés de la pérovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sous différentes déformations, nous identifions les caractéristiques de ces cellules en fonction d'un type de structure choisi. Dans cette section, nous présentons les résultats de la simulation numérique de cellules solaires Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> soumises à diverses déformations à l'aide de SCAPS. Afin de calibrer notre logiciel et de construire un code de calcul spécifique pour les structures étudiées, nous choisissons d'abord un modèle structurel dans la littérature.

L'étape suivante consiste à étudier comment optimiser la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ), la densité de charge en court-circuit ( $J_{cc}$ ), le facteur de remplissage (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ ) en examinant l'impact de la résistance en série ( $R_s$ ), de la résistance en dérivation ( $R_{sh}$ ), de la concentration totale de défauts, de l'épaisseur de la couche absorbante et du dopage. En même temps, nous examinons les effets de la déformation sur ces propriétés photovoltaïques.

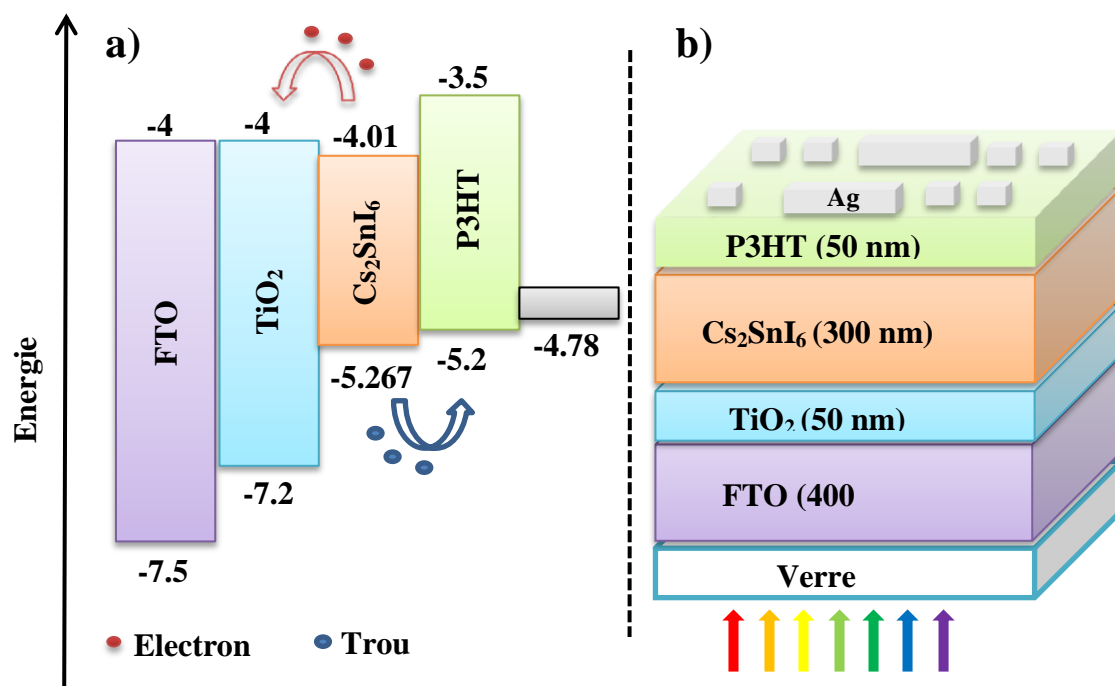
#### III.4.1 Étalonnage de la cellule solaire Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

Avant d'étudier l'impact de la déformation sur les performances de la cellule solaire Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, une étape d'étalonnage est réalisée. La structure de cellule solaire pérovskite proposée est une structure de dispositif N-i-P planaire avec une couche active Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> prise en sandwich entre le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) utilisé comme ETL et le poly(3-hexylthiophène (P3HT) utilisé comme HTL (Figure III.12 a). L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) et l'argent (Ag) sont utilisés comme contacts avant et arrière respectivement. Après avoir généré les électrons et les trous dans la couche absorbant la lumière, les électrons sont injectés dans la couche de TiO<sub>2</sub> pour atteindre le contact FTO. Les trous traversent la couche de P3HT et le contact Ag, fermant ainsi le circuit. Pour valider notre modèle, nous avons simulé la structure FTO/TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/P3HT/Ag (Figure III.12 b), puis nous avons comparé les résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement par Qiu et al[290].

Une température de 300 °K et un spectre d'illumination de masse d'air (AM 1.5) ont été utilisés pour toutes les simulations. La densité de défauts en volume est ajustée à  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour obtenir la meilleure adéquation avec les résultats

expérimentaux. En outre, la résistance en série et la résistance en dérivation sont estimées à 50 Ω.cm<sup>2</sup> et 50 Ω.cm<sup>2</sup> respectivement. Un type de défauts neutres avec une distribution gaussienne est choisi pour obtenir des données pratiques[310]. L'équation (III.18) est utilisée pour les calculs des coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) du FTO, de l'ETM de l'HTM et de l'absorbeur avec un pré-facteur ( $A_\alpha$ ) choisi pour être de 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>eV<sup>-1/2</sup>[311]:

$$\alpha(E) = A_\alpha \sqrt{h\nu - E_g} \quad \text{(III.18)}$$



**Figure III.12 :** Cellule solaire à base de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> : **a)** diagramme de bande d'énergie, **b)** architecture du dispositif

Le tableau III.3 récapitule les paramètres des matériaux SCAPS-1D, tandis que le tableau III.4 présente les différentes qualités de défauts et les paramètres associés.



**Tableau III.3** : Paramètres des matériaux de la cellule solaire à pérovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

Paramètres	FTO[312]	TiO <sub>2</sub> [312]	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	P3HT[313]
Épaisseur (nm)	400[290]	50[290]	300[290]	50[290]
E <sub>g</sub> (eV)	3.5	3.2	<b>1.257</b>	1.7
Affinité électronique (eV)	4	4	4.01[314]	3.5
Permittivité relative	9	9	7.2[315]	3
N <sub>c</sub> (cm <sup>-3</sup> )	2.2 <sup>E</sup> +18	2 <sup>E</sup> +18	<b>3.569<sup>E</sup>+18</b>	2 <sup>E</sup> +18
N <sub>v</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1.8 <sup>E</sup> +19	1.8 <sup>E</sup> +19	<b>6.315<sup>E</sup>+19</b>	2 <sup>E</sup> +19
v <sub>th,n</sub> (cm/s)	1 <sup>E</sup> +7	1 <sup>E</sup> +7	1 <sup>E</sup> +7	1 <sup>E</sup> +7
v <sub>th,p</sub> (cm/s)	1 <sup>E</sup> +7	1 <sup>E</sup> +7	1 <sup>E</sup> +7	1 <sup>E</sup> +7
Mobilité des électrons μ <sub>e</sub> (cm <sup>-2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	2 <sup>E</sup> +1	2 <sup>E</sup> +1	9[315]	1.8 <sup>E</sup> -3
Mobilité des trous μ <sub>p</sub> (cm <sup>-2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1 <sup>E</sup> +1	1 <sup>E</sup> +1	9[315]	1.8 <sup>E</sup> -2
Concentration d'accepteur N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	0	0	1 <sup>E</sup> +16	1 <sup>E</sup> +19
Concentration du donneur N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	2 <sup>E</sup> +19	1 <sup>E</sup> +17	0	0
N <sub>t</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1 <sup>E</sup> +15	1 <sup>E</sup> +15	1 <sup>E</sup> +17	1 <sup>E</sup> +15

Tous les paramètres d'entrée sont issus de la littérature citée dans le tableau III.3. Pour la couche active (Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>), certains paramètres comme E<sub>g</sub>, Densité d'états effective de la bande de conduction (N<sub>C</sub>), et Densité d'états effective de la bande de valence (N<sub>V</sub>) sont obtenus à partir de notre étude DFT. Nous avons calculé les états de densité effective dans la bande de conduction (N<sub>C</sub>) et les états de densité effective dans la bande de valence (N<sub>V</sub>) en utilisant les expressions suivantes :

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{III.19})$$

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{III.20})$$

Où  $m_e^* = 0.27 m_e$ , et  $m_h^* = 1.852 m_e$  sont nos masses effectives calculées de l'électron et du trou respectivement.

**Tableau III.4 :** Valeurs des paramètres de défaut aux interfaces

Description	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	P3HT/Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub>
Type de défaut	Neutre	Neutre	Neutre
distribution énergétique	Gaussienne	Unique	Unique
énergie caractéristique (eV)	0.1	-	-
Section efficace de capture des électrons $\sigma_n$	1 <sup>E</sup> -14	1 <sup>E</sup> -14	1 <sup>E</sup> -14
Section efficace de capture des trous $\sigma_p$	1 <sup>E</sup> -14	1 <sup>E</sup> -14	1 <sup>E</sup> -14
niveau énergétique (eV)	0.51 en dessous d'Ec	0.6 ci-dessus Ev	0.6 ci-dessus Ev
N <sub>t</sub>	1 <sup>E</sup> +17	1 <sup>E</sup> +16	1 <sup>E</sup> +16

Les paramètres de performance des cellules simulées et du dispositif réel sont présentés dans le tableau III.5. Une photo-absorption plus élevée dans la couche absorbante de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> est très probablement la cause d'un J<sub>cc</sub> plus élevé que la valeur expérimentale. Les diverses réflexions sur les interfaces, qui sont des mécanismes non inclus dans SCAPS, sont responsables de l'écart entre les V<sub>co</sub>[316].

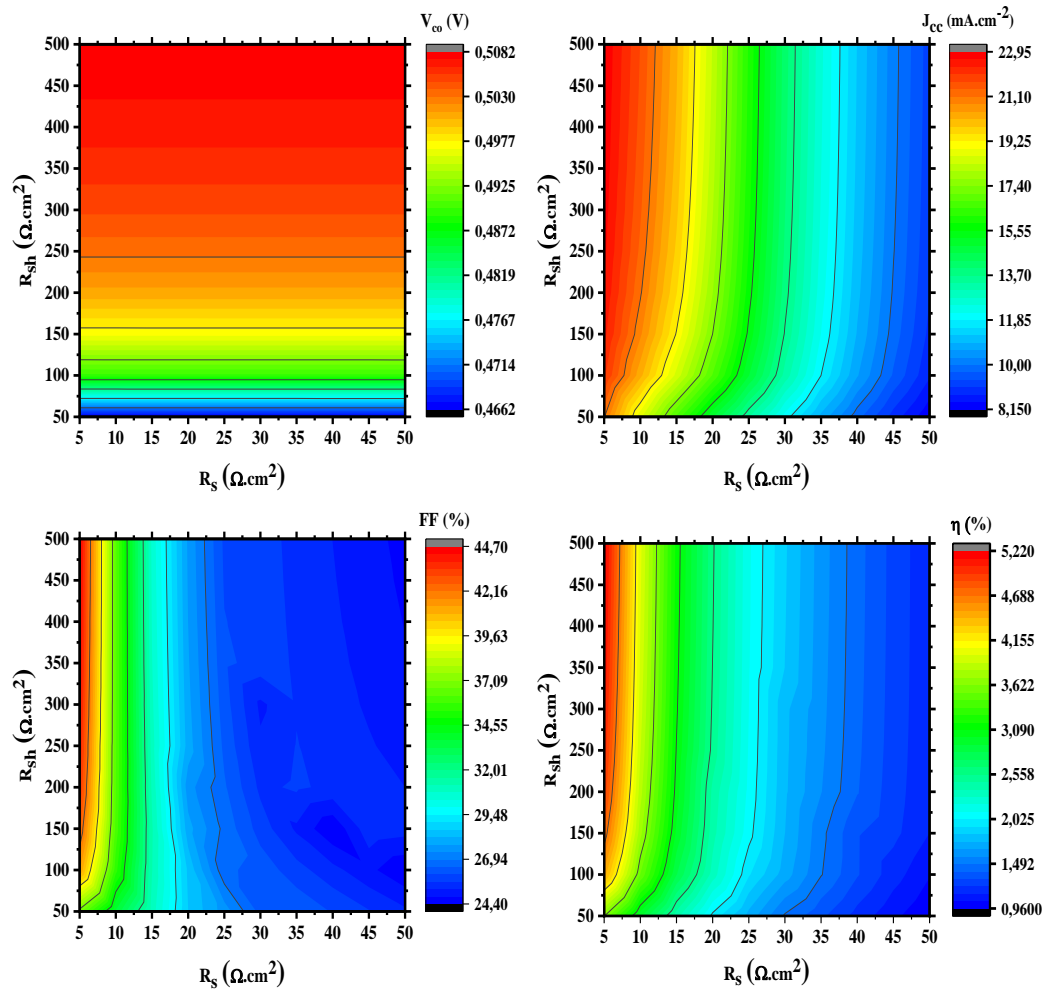
**Tableau III.5 :** Comparaison entre la cellule solaire Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> réelle et la cellule simulée à l'aide de SCAPS-1D.

Paramètres	mesure expérimentale[290]	Nos résultats
<b>V<sub>co</sub>(V)</b>	0.51	0.466
<b>J<sub>cc</sub>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	5.41	8.198
<b>FF (%)</b>	35	25.33
<b>η (%)</b>	0.96	0.97

### III.4.2 Optimisation de la cellule solaire à base de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

#### III.4.2.1 Performance du dispositif dans différentes conditions de résistance

Les résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  ont tous les deux un impact significatif sur la performance des dispositifs photovoltaïques [317–320]. La courbe des caractéristiques J-V peut être utilisée pour analyser directement ces résistances parasites. Par rapport à  $R_{sh}$ , qui est influencée par une voie alternative de recombinaison des porteurs de charge et par l'effet de bord,  $R_s$  est non seulement influencée par les contacts (FTO et Ag) mais aussi par la dissipation électrique dans le matériau actif (par exemple TiO<sub>2</sub> et P3HT).



**Figure III.13 :** Cartographie des contours des paramètres de performance photovoltaïque où (a)  $V_{co}$  (V), (b)  $J_{cc}$  ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), (c) FF (%), et (d) le rendement (%) dépendent de la résistance en série et de la résistance en dérivation.

Dans cette étude de simulation, nous avons modifié  $R_{sh}$  de 50 à 500  $\Omega.cm^2$  et  $R_s$  de 5 à 50  $\Omega.cm^2$  et nous avons examiné l'évolution des caractéristiques photovoltaïques, comme le montrent les figures III.13. Lorsque la résistance en série ( $R_s$ ) augmente et que la résistance en dérivation ( $R_{sh}$ ) diminue, la valeur du facteur de remplissage (FF) et le rendement ( $\eta$ ) du dispositif diminuent. Lorsque nous avons optimisé les conditions avec  $R_s = 5 \Omega.cm^2$  et  $R_{sh} = 500 \Omega.cm^2$ , nous avons observé un FF de 44.67 % et un rendement de 5.21 %. Cependant, lorsque nous avons modifié les conditions à  $R_s = 50 \Omega.cm^2$  et  $R_{sh} = 50 \Omega.cm^2$ , ces valeurs ont chuté à 25.33% et 0.968%, respectivement. En outre, le courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) du dispositif a diminué de 22.93 à 8.198 mA.cm<sup>-2</sup>. La figure III.13a montre que la  $V_{co}$  est presque constante lorsque le  $R_s$  est augmenté, avec un changement très faible dans la variation de  $R_{sh}$ . Par conséquent, on découvre que les performances du dispositif pour la couche absorbante en Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sont meilleures à la fois dans des conditions de  $R_{sh}$  élevé et de  $R_s$  faible.

#### III.4.2.2 Effet de la densité des défauts ( $N_t$ )

Les pérovskites halogénées présentent intrinsèquement des défauts qui peuvent être des défauts ponctuels intrinsèques, des défauts linéaires intrinsèques, des défauts planaires intrinsèques ou toute combinaison de ces défauts [321] à l'interface ou dans le matériau en masse [322–324] Ces défauts créent des états énergétiques près du bord de la bande de valence ou du bord de la bande de conduction (à un niveau peu profond) et à un niveau profond [325]. La durée de vie et la mobilité des porteurs, qui sont responsables de la recombinaison des porteurs, sont affectées par le niveau d'énergie et la densité des défauts (états de piège) [325], ce qui a un impact significatif sur la génération, la recombinaison et le comportement de transport des cellules solaires. Les défauts intrinsèques dominants les plus courants dans les matériaux Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sont  $V_I$  (vacance d'iode) et  $Sn_i$  (Sn passe en position interstitielle), selon la recherche sur les cellules solaires pérovskites basées sur Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>. Ceci est dû à la forte caractéristique covalente de la liaison Sn-I dans les octaèdres  $[SnI_6]^{2-}$  [326]. Cette simulation démontre une baisse significative de l'efficacité causée par une diminution de FF et  $V_{co}$  due à une réduction de la durée de vie des porteurs ou de la longueur de diffusion des porteurs en changeant la densité de défauts de  $10^{14}$  à  $10^{17} cm^{-3}$  (Tableau III.6).

**Tableau III.6** : Paramètres de sortie en fonction de la densité de défauts

Concentration de défauts (cm <sup>-3</sup> )	V <sub>co</sub> (V)	J <sub>cc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	η (%)
10 <sup>14</sup>	0.655	27.92	56.68	10.37
10 <sup>17</sup>	0.508	22.93	44.67	5.21

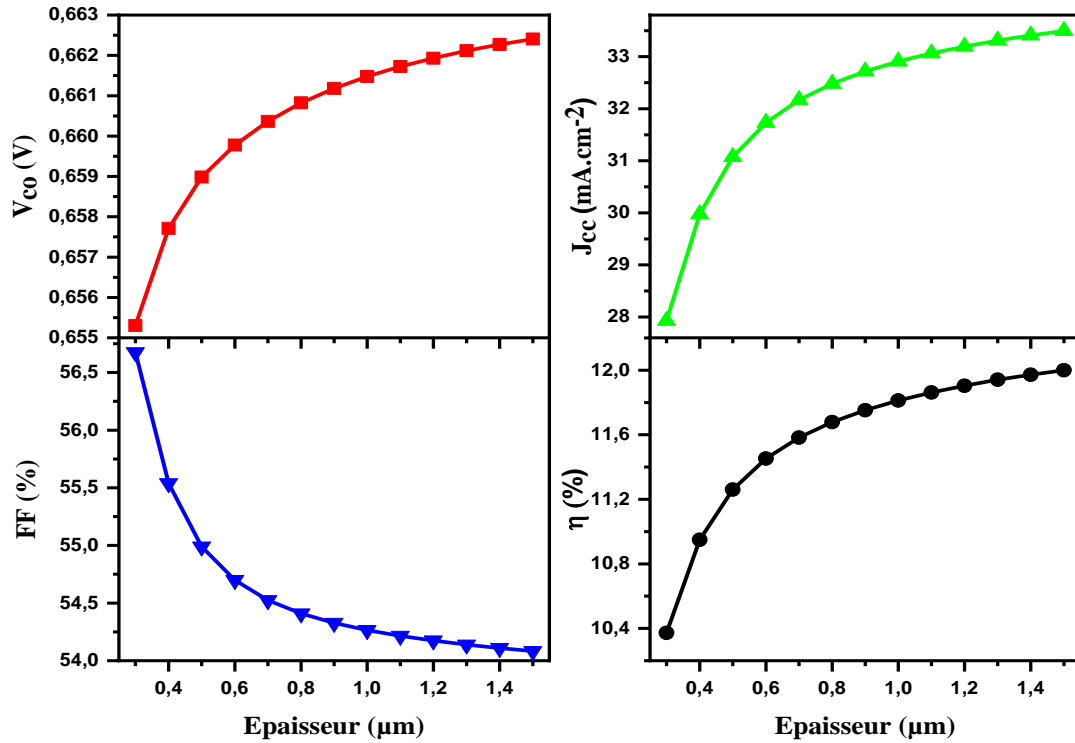
Par conséquent, lorsque la densité de défauts est passée de 10<sup>14</sup> à 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, le V<sub>co</sub> a diminué de 0.655 à 0.508 V, le J<sub>cc</sub> a été réduit de 27.92 à 22.93 mA .cm<sup>-2</sup>, le FF a fait chuter sa valeur de 56,68 % à 44,67 % et le rendement η a diminué de 10.37 % à 5.21 %.

Étant donné que la régulation de la densité des défauts peut améliorer les performances globales du dispositif solaire, cette étude permet de comprendre comment la densité des défauts affecte les performances des cellules solaires pérovskites à base de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>.

#### III.4.2.3 Effet de l'épaisseur du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

On a constaté que les performances de la cellule solaire dépendaient fortement de l'épaisseur de la couche absorbant la lumière. Le choix de l'épaisseur est délicat. Une valeur élevée augmente le coût de fabrication tout en augmentant la densité de courant et en minimisant le courant de saturation inverse. L'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur les rendements photovoltaïques du dispositif est l'objet de cette section. Le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> est la couche absorbante qui a été étudiée dans cette analyse, et des épaisseurs variées allant de 300 nm à 1500 nm ont été utilisées tout en maintenant tous les autres paramètres constants.

La relation entre les caractéristiques photovoltaïques η, V<sub>co</sub>, J<sub>cc</sub> et FF et l'épaisseur de l'absorbeur est illustrée à la figure III.14. La cellule solaire présentait un rendement de 12 %, un V<sub>co</sub> de 0.66 V et un J<sub>cc</sub> de 33.49 mA/cm<sup>2</sup> pour une épaisseur de 1500 nm. L'augmentation significative de J<sub>cc</sub> qui s'est produite lorsque l'épaisseur de l'absorbeur a été augmentée est due au fait que la pérovskite produit plus de paires électron-trou, ce qui augmente le rendement.



*Figure III.14 : Influence de la variation de l'épaisseur de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sur les paramètres des cellules solaires.*

Cependant, il a été observé que les valeurs FF diminuaient de 56.67% à 54.08% à la suite de l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, en raison d'une augmentation de la résistance en série.

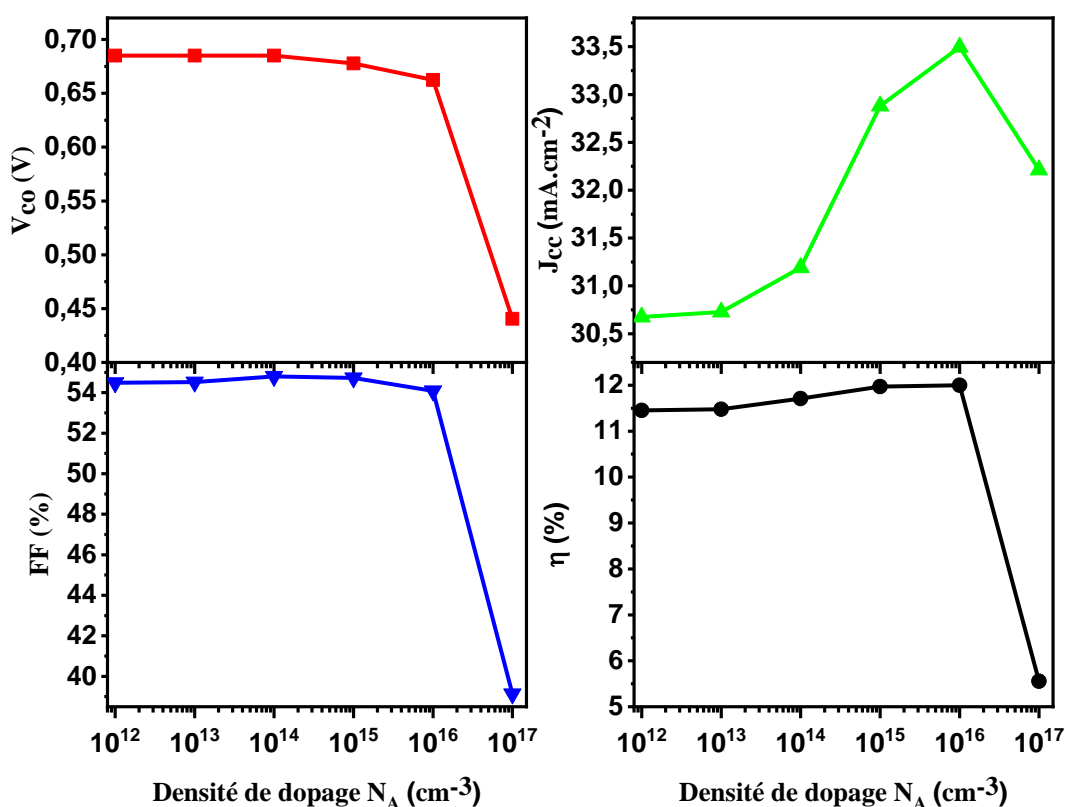
#### III.4.2.4 Effet de la densité de dopage dans la couche active

La recombinaison se produit généralement lorsque la couche active de pérovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> présente un grand nombre d'états de piège inhérents, ce qui réduit l'efficacité du dispositif. Cette recombinaison peut être diminuée efficacement par le dopage, ce qui améliore la réponse photovoltaïque. En raison de la plus grande séparation des porteurs, les concentrations de dopage (donneur et accepteur) sont une fonction exponentielle de  $V_{bi}$  (le potentiel intrinsèque), comme le montre la formule suivante[326]:

$$V_{bi} = v_{th} \ln \left( \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (\text{III.21})$$

où  $n_i$  et  $v_{th}$  sont respectivement la concentration intrinsèque de porteurs et la vitesse thermique. Un faible  $V_{bi}$  peut limiter la force motrice de la génération de photocourant dans les dispositifs solaires. En outre, un champ électrique inverse dans la couche active de pérovskite peut résulter d'un faible  $V_{bi}$ , ce qui favoriserait la recombinaison des porteurs photogénérés à cet endroit [327].

La présente étude a examiné les propriétés photovoltaïques du dispositif proposé en modifiant la densité de l'accepteur ( $N_A$ ) dans le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> de  $10^{12}$  à  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, comme le montre la figure III.15. La concentration idéale de dopage dans la couche active peut réduire la résistance de couche, comme le montre la figure III.15, ce qui conduit à une certaine amélioration de la FF et de du rendement global.



**Figure III.15 :** Les caractéristiques des cellules avec des différentes densités de dopage.

D'après ces résultats, la valeur  $N_A$  de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> proposée pour la structure du dispositif suggéré marque la limite à la fois pour la FF et le rendement. Par conséquent, avec une  $N_A$  idéale de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, le rendement maximal de 12 % est atteint.

Lorsque la concentration de dopage p ou n augmente, la conductivité des trous ou des électrons augmente, ce qui accroît le courant minoritaire. Cependant, la recombinaison par effet Auger avec une réduction de  $J_{cc}$  et de FF prend le dessus lorsque la concentration de dopage dépasse un point critique ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dans cette étude), ce qui entraîne une modification considérable du rendement [328].

En outre, après l'optimisation de chacun des paramètres susmentionnés ( $R_s = 5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $R_{sh} = 500 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $N_t = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d = 1500 \text{ nm}$ ,  $N_A = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Avec une structure FTO/TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/P3HT/Ag, nous avons pu créer une cellule solaire avec un rendement de 12 % à température ambiante ( $V_{co} = 0.66 \text{ V}$ ,  $J_{cc} = 33.49 \text{ mA/cm}^2$ , et  $FF = 54.08\%$ ). La figure III.16 montre la courbe IPCE du dispositif avant et après l'optimisation. Selon sa définition, le IPCE est le rapport entre les porteurs de charge produits par la lumière et les photons qui atteignent la cellule solaire [329], [330]. Le rendement quantique de la cellule optimisée a une valeur maximale dans le spectre visible à une longueur d'onde d'environ 390 nm (IPCE = 95.15%) par rapport à un IPCE = 61.4% dans la même longueur d'onde pour la cellule non optimisée.

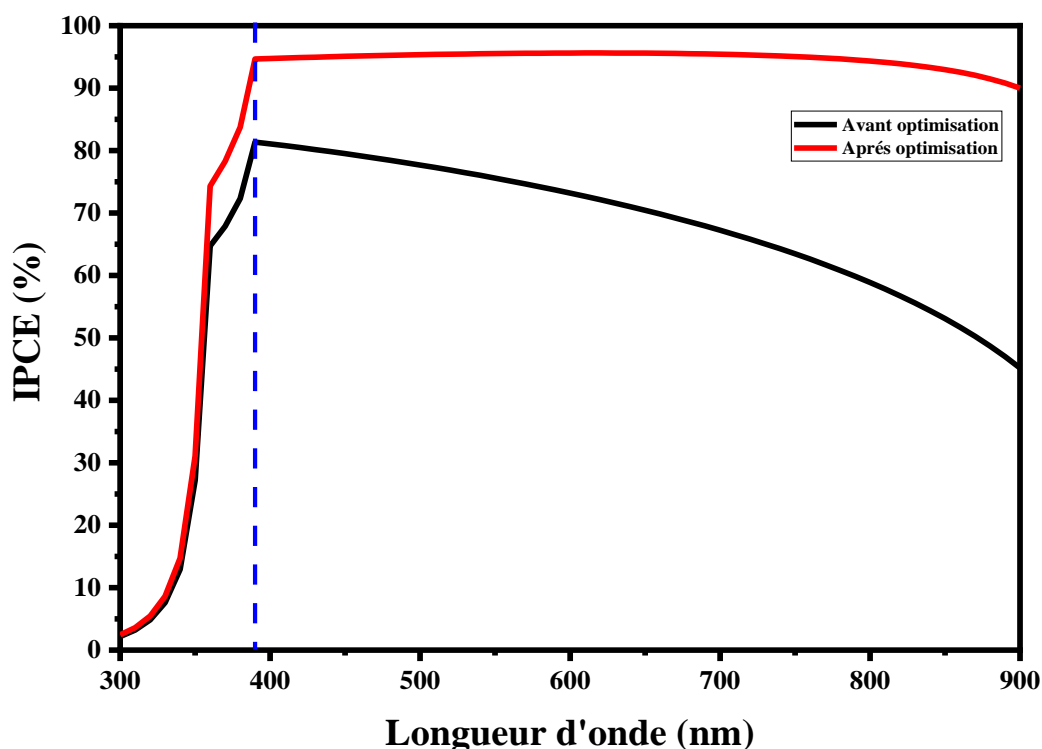
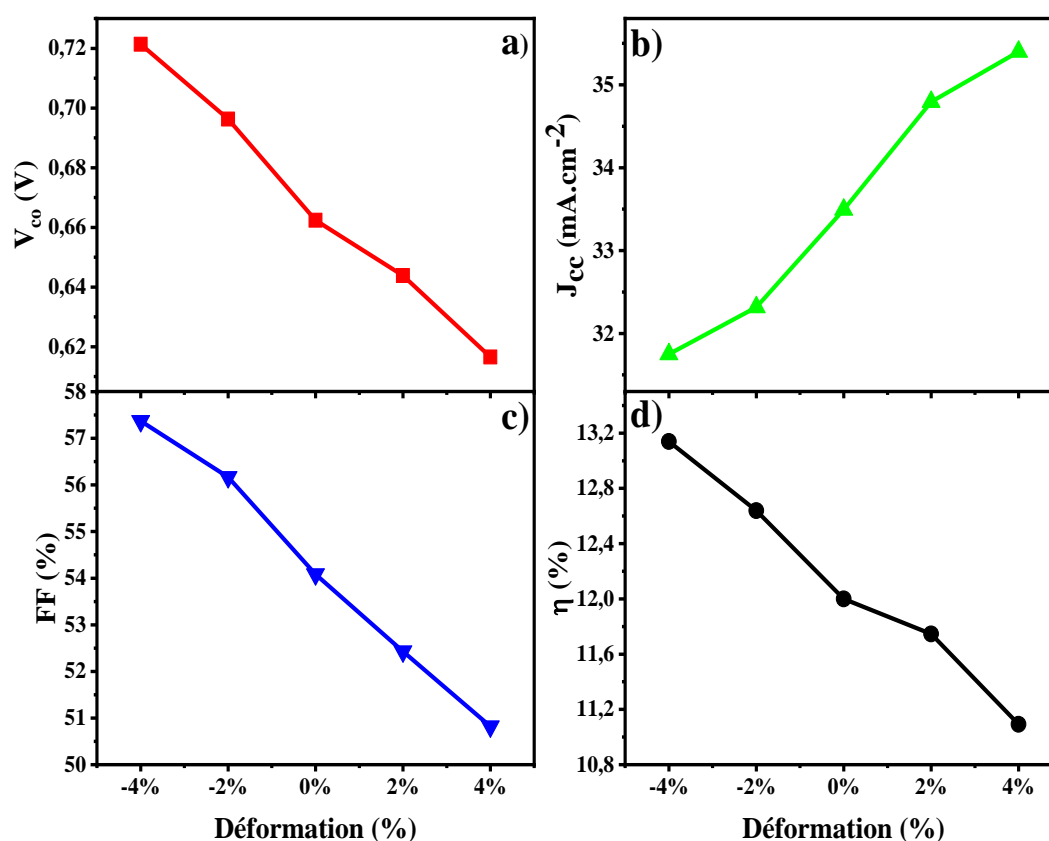


Figure III.16 : Courbes IPCE de la cellule solaire optimisée et non optimisée.



### III.4.3 Résultats de la simulation utilisant le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> déformé comme couche absorbante au lieu du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé

L'un des facteurs les plus importants affectant la performance des cellules solaires pérovskites est l'ajustement de la bande interdite dans les cellules à double pérovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>. Nous avons confirmé les résultats antérieurs selon lesquels le réglage de la bande interdite est influencé de manière significative par l'effet de la déformation. Par conséquent, les simulations ont été effectuées en utilisant des cellules solaires Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> déformées plutôt que la couche absorbante constituée de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé. L'approche DFT a permis de déterminer la bande interdite énergétique, les états de densité effective dans la bande de conduction ( $N_C$ ) ainsi que les états de densité effective dans la bande de valence ( $N_V$ ). Les autres caractéristiques du matériau ont toutes été maintenues constantes. L'épaisseur de la couche absorbante a été fixée à 1.5  $\mu\text{m}$ , celle des couches HTL et ETL à 0.05  $\mu\text{m}$  et celle du FTO à 0.4  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.17 :** Comparaison de la variation des paramètres de la cellule avec le changement de la couche absorbante avec et sans la présence de déformation. **a)**  $V_{co}$ , **b)**  $J_{cc}$ , **c)** Facteur de remplissage, et **d)** Le rendement.

La figure III.17 illustre les changements de rendement,  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$  et FF provoqués par le changement de la couche absorbante pour toutes les cellules solaires. Comme prévu, la cellule solaire Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> est plus performante à mesure que la déformation diminue. À mesure que la déformation augmente, l'absorption, la bande interdite et la concentration en porteurs des électrons et des trous du dispositif changent. Le rendement, le  $V_{co}$  et le FF du dispositif se dégradent sous l'effet de la contrainte de traction. Comme le montre la figure III.17b, une déformation de compression entraîne une augmentation de la bande interdite (diminution de la concentration d'électrons dans la bande de conduction), ce qui réduit l'absorption des photons et donc la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ). En raison de la relation directe entre la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et la bande interdite selon la formule  $V_{co} = E_g / q[331]$ , la tension en circuit ouvert augmente avec la déformation de compression, comme le montre la figure III.17a.

FF et  $\eta$  sont affichés en fonction de la déformation dans la figure III.17(c, d). Le facteur de remplissage (FF) et le rendement ( $\eta$ ) augmentent lorsqu'une contrainte de compression est appliquée, comme le montrent ce graphique et les équations (I.6, I.7) du chapitre I. Par conséquent, -4% est la contrainte de compression optimale. Il en résulte une efficacité maximale de = 13.14 % et un  $FF_{max}$  de = 57.37 %. Le tableau III.7 présente la structure du dispositif, les résultats de performance de l'étude actuelle et les recherches publiées sur les cellules solaires à double pérovskite à base de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>.

**Tableau III.7 :** Comparaison des cellules solaires à base de pérovskite double Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> avec la littérature publiée.

architecture du dispositif	$V_{co}$ (V)	$J_{cc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
FTO/TiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> /P3HT/Ag[332]	0.256	7.41	24.5	0.47
FTO/TiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> /P3HT/Ag[290]	0.51	5.41	35	0.96
FTO/TiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> /P3HT/Ag [nos résultats]	0.72	31.75	57.37	13.14

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des études sur les effets de la déformation sur les propriétés électroniques et optiques et la mobilité des porteurs de la pérovskite double Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>[333].

La bande interdite calculée du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> non déformé est estimée à 1.257 eV en utilisant l'approximation du potentiel d'échange mBJ de Tran-Blaha ; cette valeur  $E_g$  est en accord avec les mesures expérimentales. Sous les déformations appliquées, la valeur de la bande interdite augmente à 1.316 eV pour une déformation de compression de -4% et diminue à 1.211 eV pour une déformation de traction de +4%. Ces effets sont principalement dus aux déplacements du minimum de la bande de conduction sous l'effet des déformations de compression et de traction. Les calculs de mobilité des porteurs montrent que la mobilité des porteurs de trous et d'électrons diminue sous l'effet de la traction, alors qu'elle augmente de 16.3 % pour les électrons et de 9.1 % pour les trous sous l'effet d'une déformation de compression de -4 %. Cette augmentation de la mobilité des porteurs est principalement due à la légère diminution des masses effectives des porteurs sous les déformations dues à la compression. En outre, les propriétés optiques calculées révèlent qu'elles sont liées aux déformations appliquées. En particulier, le coefficient d'absorption optique du Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> augmente son intensité sous l'effet de la traction.

Par conséquent, ce chapitre explique comment la déformation affecte les performances des cellules solaires pérovskites à base de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> (FTO/TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/P3HT/Ag) et comment la gestion de la déformation peut améliorer les performances globales du dispositif solaire.

# *Chapitre IV*

*Propriétés des alliages  $Cs_2SnI_6$*

*$_{x}Br_x$*

## IV.1 Introduction

Un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux est appelé alliage. Utilisé à l'origine pour décrire les métaux, le terme d'alliage a rapidement été utilisé pour décrire d'autres matériaux. Un alliage est un matériau qui permet de moduler l'amplitude de la bande interdite et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et d'élargir le champ d'application, notamment en microélectronique et en optoélectronique[334].

Plusieurs études récentes sur les cellules solaires  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ont révélé que les performances de la pérovskite sont fortement liées à la nature de l'anion halogène et que les propriétés optoélectroniques de la pérovskite peuvent être finement ajustées en combinant différents halogènes[335]. En conséquence, un comportement similaire est attendu pour les pérovskites  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$ . Les matériaux  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , selon Lee et al.[29] et Yuan et al.[336], ont une bande interdite accordable et une excellente stabilité thermique, ce qui les rend idéaux pour les applications dans le domaine des cellules photovoltaïques. Comme nous l'avons souligné précédemment, la compréhension des propriétés fondamentales du mélange  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  nous permet de déterminer son application potentielle dans les cellules solaires à pérovskites. Ce cas nous motive à étudier plus avant les propriétés structurales, électroniques et optiques de la solution solide de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  dépourvue de plomb.

## IV.2 Détail des calculs

L'approche de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW)[251], telle qu'elle est incorporée dans le programme WIEN2k[287], a été utilisée pour effectuer tous les calculs ab initio. Les interactions échange-corrélation ont été modélisées à l'aide de la fonction GGA-WC[288] pour déterminer les paramètres structuraux optimisés, y compris les paramètres du réseau et les coordonnées des positions atomiques, et le potentiel TB-mBJ[230] pour calculer la structure électronique. Notons que le potentiel TB-mBJ a été spécialement développé pour produire une valeur de bande interdite plus proche de la valeur expérimentale que celle fournie par le GGA standard.

Certains paramètres de convergence doivent être définis avec soin pour un calcul précis, à savoir  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ , où  $K_{\text{max}}$  est le plus grand vecteur d'onde et  $R_{\text{mt}}$  est le plus petit rayon de la sphère de muffin-tin, la coupure du moment angulaire  $l_{\text{max}}$ , les rayons de muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ) et le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). Pour une bonne convergence des calculs effectués, nous avons choisi  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}=8$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{Cs}) = 2.5\text{a.u.}$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{Sn}) = 2.41\text{a.u.}$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{Br}) = 2.25\text{a.u.}$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{I}) = 2.45\text{a.u.}$ ,  $l_{\text{max}} = 10$  et 125  $k$ -points en IBZ. La structure cristalline a été optimisée en minimisant les forces agissant sur chaque atome constitutif. Le critère de convergence de l'énergie totale a été fixé à  $10^{-4}$  Ryd.

### IV.3 Résultats et discussion

#### IV.3.1 Propriétés structurales

Le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  cristallise dans le groupe spatial cubique  $F\bar{m}3m$  (225). Nous avons créé une supercellule ( $1\times 1\times 1$ ) pour étudier les propriétés des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  aux  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , et 6 respectivement. Il y a quatre unités de formule par cellule unitaire, ce qui donne 36 atomes dans la cellule unitaire primitive. La figure IV.1 montre la structure cristalline de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  pour  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  et 6.

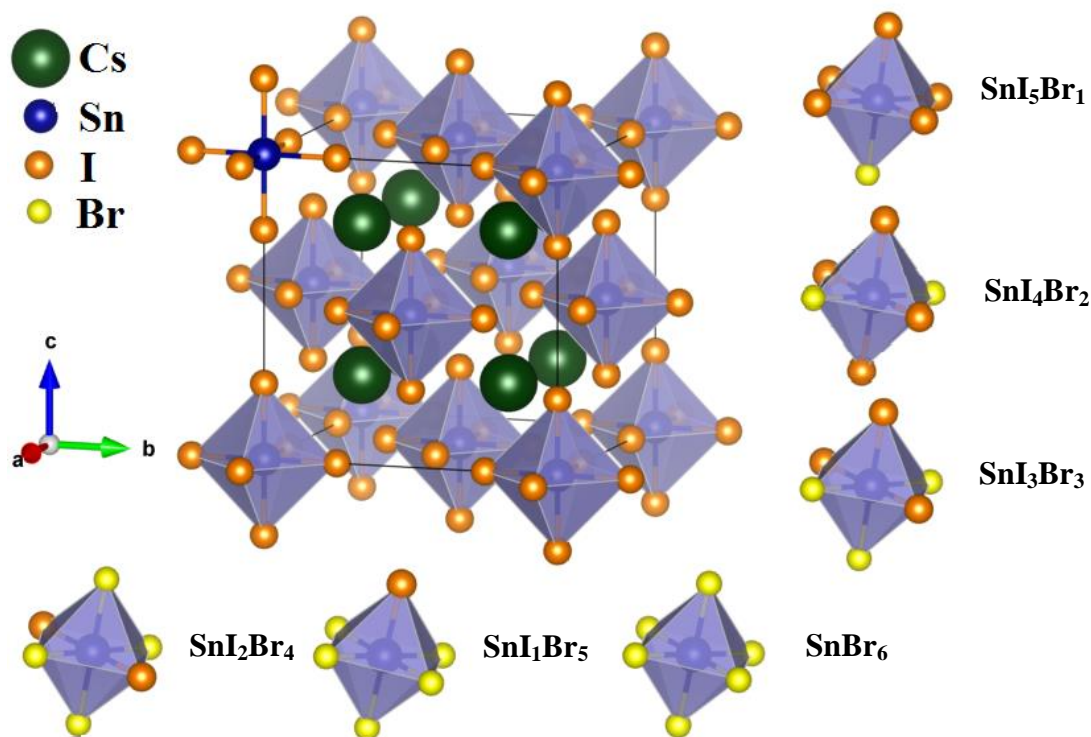


Figure IV.1 : La structure cristalline des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$

En minimisant l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[289], les propriétés de l'état fondamental de l'alliage  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  sont calculées à l'aide d'une méthode non relativiste.

Un processus en deux étapes est utilisé pour optimiser les paramètres du réseau ainsi que l'énergie minimale du système. Tout d'abord, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode Hellmann-Feynman[337] est basée sur la mini procédure incluse dans le code standard WIEN2K. Ce mini point est destiné à déterminer les forces agissant sur les atomes à l'intérieur de la cellule unitaire et à les déplacer en conséquence. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne ou le changement d'énergie soit négligeable (force nulle). L'énergie de l'alliage est ensuite calculée pour une grille de valeurs de volume  $V$  et de paramètres de réseau  $a$ .

Les paramètres de maille optimisés de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  pour différentes concentrations sont répertoriés dans le tableau IV.1 avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. L'approximation GGA-WC a été utilisée pour optimiser les paramètres structurels.

**Tableau IV.1** : Paramètres de maille calculés comparés à ceux de la littérature, la longueur de la liaison X-X du plus proche voisin, facteur de tolérance, facteur octaédrique et le rapport de rayon des alliages Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>.

Alliage	a (Å)		D <sub>XX</sub> (nm)	t	μ	t <sub>r</sub>
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	11.59	Calc	4.057	0.946	0.313	0.889
	11.646	Exp[29]				
	12.016	Théor[290]				
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>5</sub> Br <sub>1</sub>	11.462	Calc	4.013	0.950	0.319	0.901
	11.528	Exp[29]				
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	11.322	Calc	3.963	0.953	0.325	0.906
	11.41	Exp[29]				
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	11.187	Calc	3.916	0.957	0.331	0.909
	11.274	Exp[29]				
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	11.029	Calc	3.861	0.960	0.338	0.917
	11.147	Exp[29]				
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>1</sub> Br <sub>5</sub>	10.869	Calc	3.805	0.964	0.345	0.925
	10.961	Exp[29]				
Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	10.837	Calc	3.721	0.968	0.352	0.948
	10.837	Exp[29]				
	11.218	Théor[290]				

Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les résultats de la littérature, qu'ils aient été obtenus expérimentalement ou par des calculs ultérieurs. Dans l'alliage Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>, le paramètre de réseau "a" est inversement proportionnel à la proportion "x" (Figure IV. 2). du fait que les petits anions Br<sup>-</sup> (rayon ionique = 0.196 nm) remplacent les grands anions I<sup>-</sup> (rayon ionique = 0.220 nm) dans la coordination octaédrique (conformément à la loi de Vegard)[338]. La loi de Vegard s'applique souvent aux solutions solides de pérovskites mixtes, telles que MAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Br<sub>3</sub> et MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub>[201], [339].



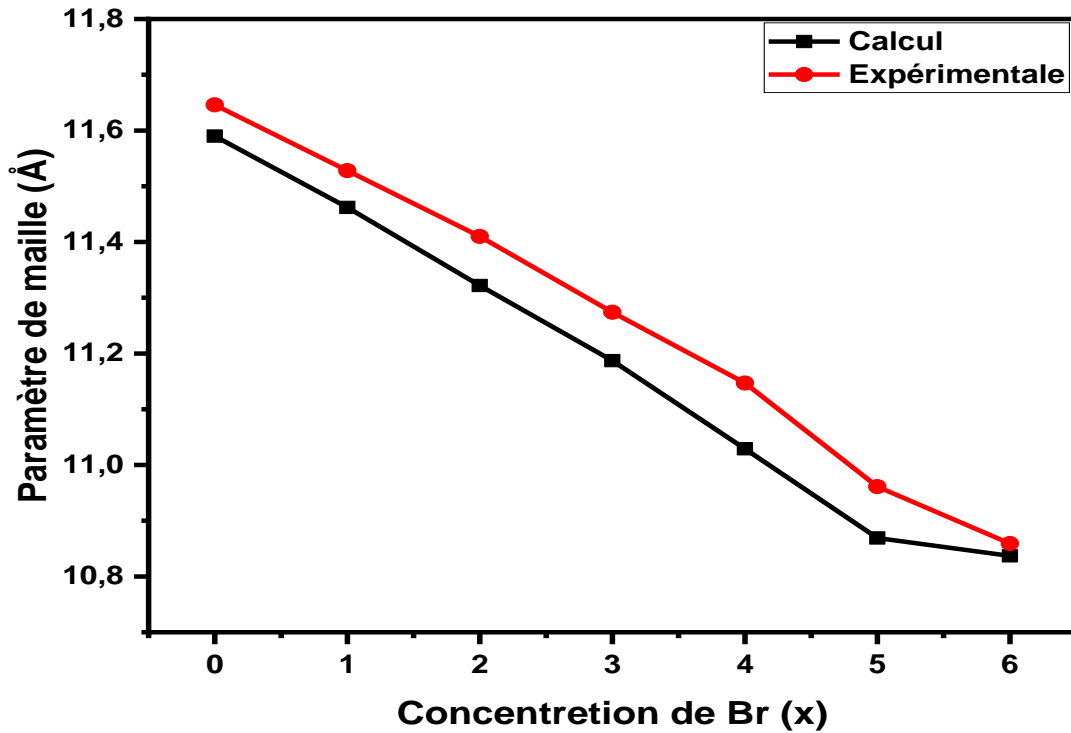


Figure IV.2 : Paramètre de maille en fonction de  $x$  dans le matériau  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$

Deux valeurs de Goldschmidt du facteur de tolérance ( $t$ ) et du facteur octaédrique ( $\mu$ ) peuvent être utilisées pour déterminer le type et l'état de stabilité de la structure cristalline. Cet indice de facteur de tolérance peut être calculé à l'aide de l'équation  $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$ , où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_X$  sont les rayons ionique des ions A, B et X respectivement[176].

En se basant sur le fait qu'un facteur de tolérance compris entre  $0.81 < t < 1.1$  permet la formation de la structure pérovskite[173], [340], on peut s'attendre à ce que tous les alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x = 1 - 6$ ) cristallisent dans la phase pérovskite cubique en raison de leurs facteurs de tolérance appropriés compris entre 0.946 et 0.968 (tableau IV.1).

D'autre part, Cai et al.[157] ont utilisé le facteur octaédrique,  $\mu = \frac{r_B}{r_X}$ , et le rapport de rayon,  $t_r = \frac{r_A}{D_{XX} - r_X}$ , pour prédire empiriquement la formation et la distorsion de la structure cristalline dans les pérovskites doubles  $\text{A}_2\text{BX}_6$ , où  $D_{XX}$  est la longueur de la liaison X-X du plus proche voisin, calculée pour la phase cubique. D'après leur étude des composés  $\text{A}_2\text{BX}_6$  connus expérimentalement, un petit  $\mu$  défavorise la formation d'octaèdres  $\text{BX}_6$ , tandis qu'un petit  $t_r$  favorise la distorsion des

octaèdres, ce qui diminue la symétrie de la structure cristalline. Lorsque le facteur octaédrique est compris entre  $0.29 < \mu < 0.55$  et que le rapport des rayons est compris entre  $0.87 < t_r < 1.00$ ,  $\text{A}_2\text{BX}_6$  se stabilise dans la phase cubique à température ambiante. D'après le facteur octaédrique  $\mu$  et le rapport des rayons  $t_r$  (tableau IV.1) calculés pour les alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , on peut conclure qu'ils cristallisent dans la phase cubique stable à température ambiante.

### IV.3.2 Propriétés électroniques

#### IV.3.2.1 Structure des bandes électroniques et densités d'états

En utilisant les fonctionnels GGA-WC et mBJ, les bandes d'énergie des composés initiaux ( $x = 0$  et 6) ont d'abord été déterminées. Leurs structures de bandes calculées sont présentées dans la figure IV.4, qui révèle que le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  et le  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  sont des semi-conducteurs à bande interdite directe au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, et ces propriétés de la bande interdite directe sont en accord avec des calculs DFT antérieurs sur d'autres variétés de pérovskites doubles ordonnées par vacances, telles que  $\text{Rb}_2\text{SnI}_6$  et  $\text{K}_2\text{SnX}_6$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$  et  $\text{Cl}$ )[25], [157]. Nous notons que les valeurs de la bande interdite de 1.257 eV et de 2.69 eV, respectivement, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et démontrent que la méthode mBJ améliore considérablement la bande interdite et surmonte la sous-estimation de la méthode GGA.

L' $E_g$  de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  est proche de celui de  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SnI}_6$  (1.2 eV)[341], ce qui montre que l' $E_g$  des pérovskites d'halogénure à base de Sn devient pratiquement insignifiant avec la présence du cation du site A. Le  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  a une  $E_g$  de 2.69 eV, ce qui montre que l'anion halogène joue un rôle important dans l'influence des propriétés photovoltaïques des matériaux.

Les structures restantes de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  pour  $x = 2, 3, 4$  et 5 ont leurs structures de bande d'énergie calculées en utilisant le potentiel TB-mBJ, qui a une bande interdite directe s'étendant de 1.33 eV à 2.24 eV, comme indiqué dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** La bande interdite calculée (eV) et la masse effective ( $m_e^*$  et  $m_h^*$ ) des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  avec des valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques.

Alliage	$E_g$			$m_e^*$			$m_h^*$		
	Calc	Expt.	Théor.	Calc	Expt.	Theor.	Calc	Expt.	Théor.
$\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	1.257	1.26 <sup>a</sup> , 1.24 <sup>c</sup> , 1.3 <sup>d</sup> , 1.25 <sup>e</sup>	1.28 <sup>c</sup> , 0.36 <sup>f</sup> , 0.92 <sup>f</sup> , 0.883 <sup>b</sup>	0.272		0.152 <sup>g</sup> , 0.306 <sup>g</sup> , 0.33 <sup>h</sup>	1.851		1.4173 <sup>g</sup> 1.852 <sup>g</sup> , 1.5 <sup>h</sup>
$\text{Cs}_2\text{SnI}_5\text{Br}_1$	1.33	1.34 <sup>e</sup> , 1.32 <sup>c</sup> , 1.375 <sup>d</sup>		0.281			1.692		
$\text{Cs}_2\text{SnI}_4\text{Br}_2$	1.42	1.43 <sup>e</sup> , 1.34 <sup>c</sup> , 1.4 <sup>d</sup>		0.285			0.967		
$\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$	1.52	1.53 <sup>e</sup> 1.46 <sup>c</sup>	1.68 <sup>c</sup>	0.292			1.108		
$\text{Cs}_2\text{SnI}_2\text{Br}_4$	1.69	1.7 <sup>e</sup> , 1.5 <sup>c</sup> , 1.63 <sup>d</sup>		0.288			1.093		
$\text{Cs}_2\text{SnI}_1\text{Br}_5$	2.24	2.25 <sup>e</sup> , 1.75 <sup>c</sup> , 2.36 <sup>d</sup>		0.361			2.213		
$\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$	2.69	2.7 <sup>b</sup> , 2.93 <sup>c</sup> , 2.85 <sup>d</sup> , 3.01 <sup>e</sup>	2.9 <sup>c</sup> , 1.51 <sup>f</sup> , 2.36 <sup>f</sup> , 2.241 <sup>b</sup>	0.39			2.574		

<sup>a</sup> Ref.[32], <sup>b</sup> ref.[27], <sup>c</sup> ref.[342], <sup>d</sup> ref.[29], <sup>e</sup> ref.[343], <sup>f</sup> ref.[292], <sup>g</sup> ref.[344], <sup>h</sup> ref.[157]

La bande interdite dans le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  s'élargit lorsque des atomes de Br sont substitués dans les sites I, comme indiqué dans le tableau. La variation d' $E_g$  en fonction de la composition de Br est illustrée dans la figure IV.3.

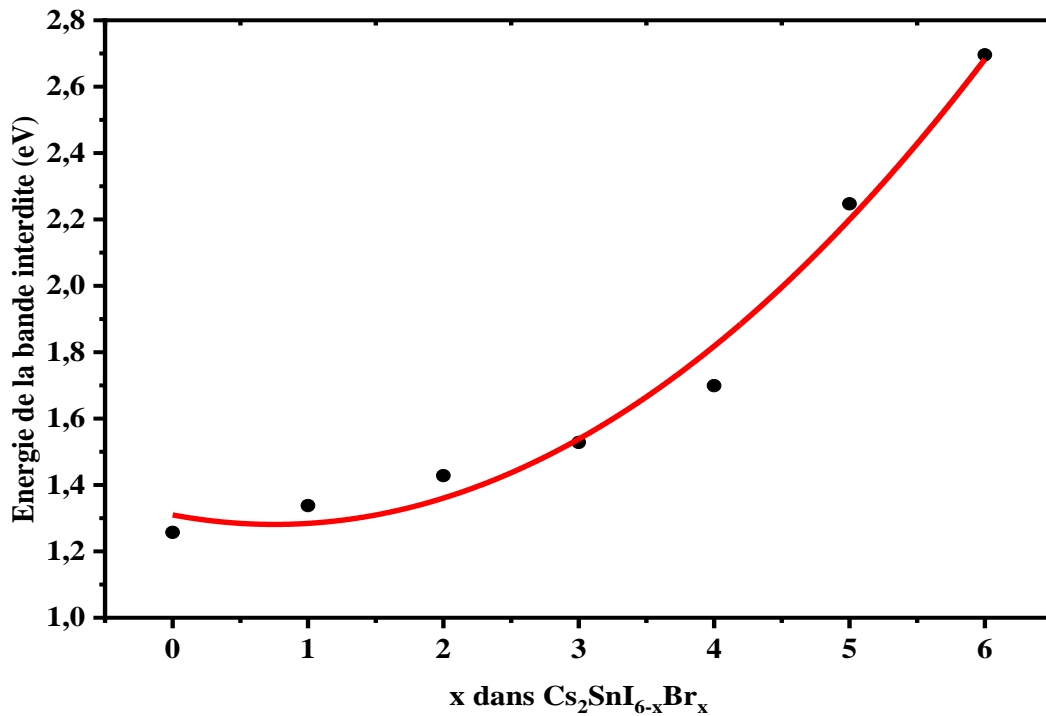
Dans le cas du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , le mélange de I et de Br peut modifier la bande interdite en suivant la fonction quadratique de la teneur en mélange (figure IV.3) :

$$E_g(\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x) = \frac{x}{6}E_g(\text{Cs}_2\text{SnBr}_6) + \left(1 - \frac{x}{6}\right)E_g(\text{Cs}_2\text{SnI}_6) - bx\left(1 - \frac{x}{6}\right) \quad (\text{IV.1})$$

où  $b$  est le paramètre de courbure reflétant le degré de fluctuation du champ cristallin et l'effet non linéaire de la liaison anisotrope [201], [345], [346],  $E_g(\text{Cs}_2\text{SnBr}_6)$  et  $E_g(\text{Cs}_2\text{SnI}_6)$  sont les bandes interdites des composés extrêmes pour  $x = 6$  et  $x = 0$  respectivement. Si le paramètre de courbure est nul, la bande interdite pourrait suivre la loi de Vegard, comme pour la constante de réseau. La variation de la bande interdite en fonction de la composante  $x$  est exprimée comme suit :

$$E_g(\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x) = 1.257 + x(0.239 - b) + \frac{b}{6}x^2 \quad (\text{IV.2})$$

Le paramètre de courbure calculé  $b$  est de 0.2913.



*Figure IV.3 : Énergie des bandes interdites des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  en fonction des concentrations de Br.*

La figure IV.4 montre que les  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  possèdent une bande intermédiaire (IB), même si une deuxième bande du minimum de la bande de conduction (CB) s'étend à  $\sim 4.48$  eV du maximum de la bande de valence (VB) pour le calcul TB-mBJ. Selon Green et al [347], les cellules indiquant les transitions VB vers IB et IB vers CB sont deux cellules en série, tandis que la transition VB vers CB est une cellule

parallèle. Les photons de faible énergie sont véritablement absorbés grâce à deux transitions d'absorption de photons supplémentaires produites par l'IB. Ce qui est plus intrigant, c'est qu'il ne réduira pas le  $V_{\text{co}}$  parce que l'IB n'a pas d'effet sur les bornes d'extraction et les niveaux de fonction (FL) des matériaux actifs, qui sont d'importants facteurs de réduction du  $V_{\text{co}}$ [348]. On peut s'attendre à ce que le PCE dépasse la limite de Shockley-Queisser (SQ), tout comme l'ionisation en tandem et l'ionisation par impact en bande-bande[349] pour les cellules solaires, malgré le fait que deux photons sont nécessaires pour extraire un électron vers un circuit externe pour l'absorption de photons de faible énergie, ce qui peut entraîner un rendement quantique externe (EQE) relativement faible. D'après la figure IV.4, l'énergie de cette bande intermédiaire augmente lorsque la concentration de Br augmente.

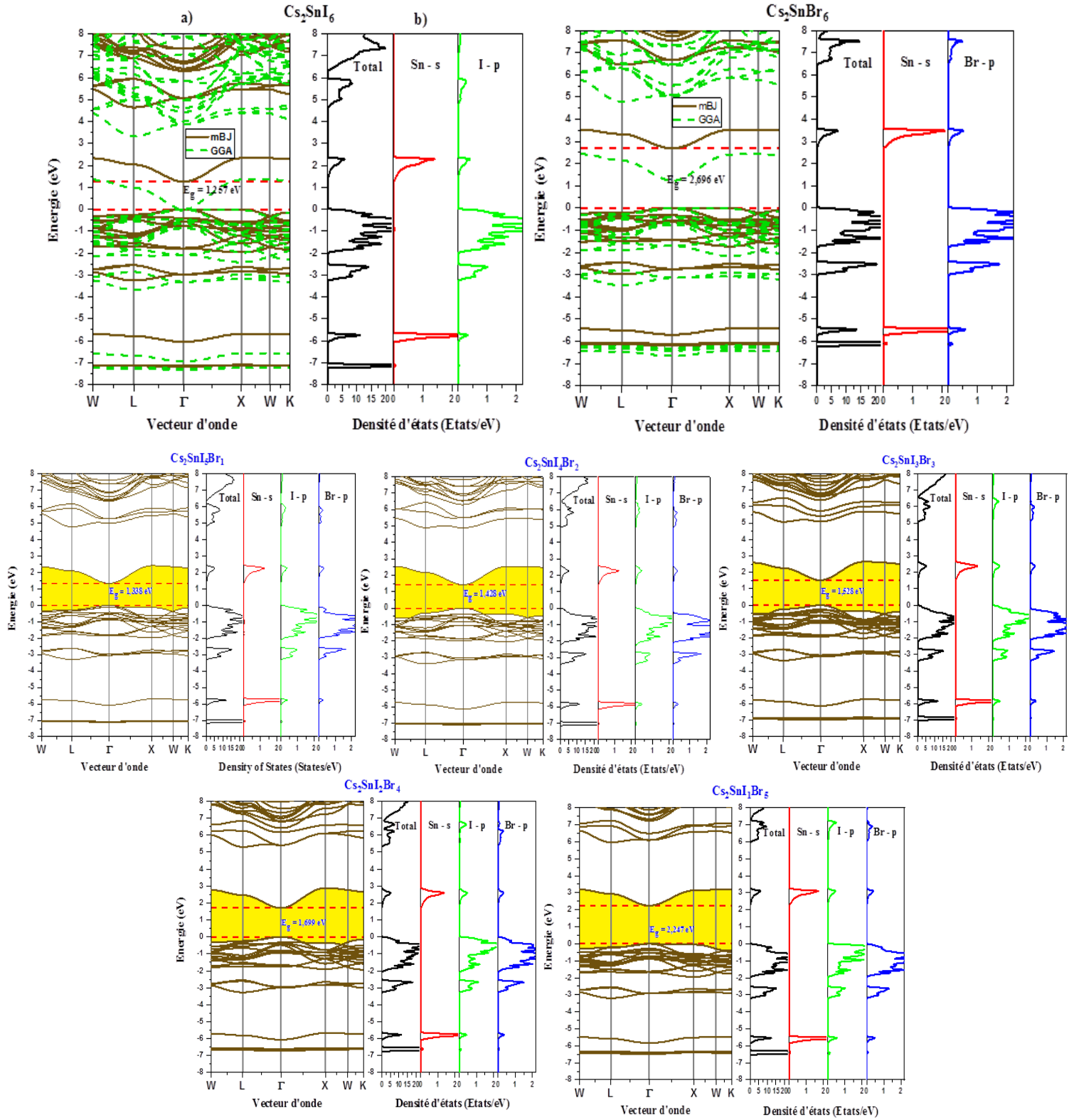


Figure IV.4 : Structures de bandes électroniques, densités partielles et totales d'états de l'alliage  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .

D'après la densité d'états (DOS) calculée (Figure IV.4), le sommet des bandes de valence (VB) dans la plage de -3 eV à 0 eV est formé principalement par les orbitales p des atomes I (Br). Le minimum de la bande intermédiaire (IB) est essentiellement dérivé des bandes Sn-s, tandis que le bas des bandes de conduction (CB) est formé principalement par les bandes Sn-s et I (Br)-p hybridées.

L'anion du site X domine les bandes de valence, son remplacement devrait donc modifier le VBM. La composition de la bande de valence passe de 5p à 4p lors du passage de I à Br, ce qui entraîne une augmentation monotone de l'énergie de liaison des électrons (potentiel d'ionisation plus élevé). Par conséquent, après la substitution du Br, la bande interdite passe de 1.257 eV pour le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  à 2.69 eV.

#### IV.3.2.2 Les masses effectives

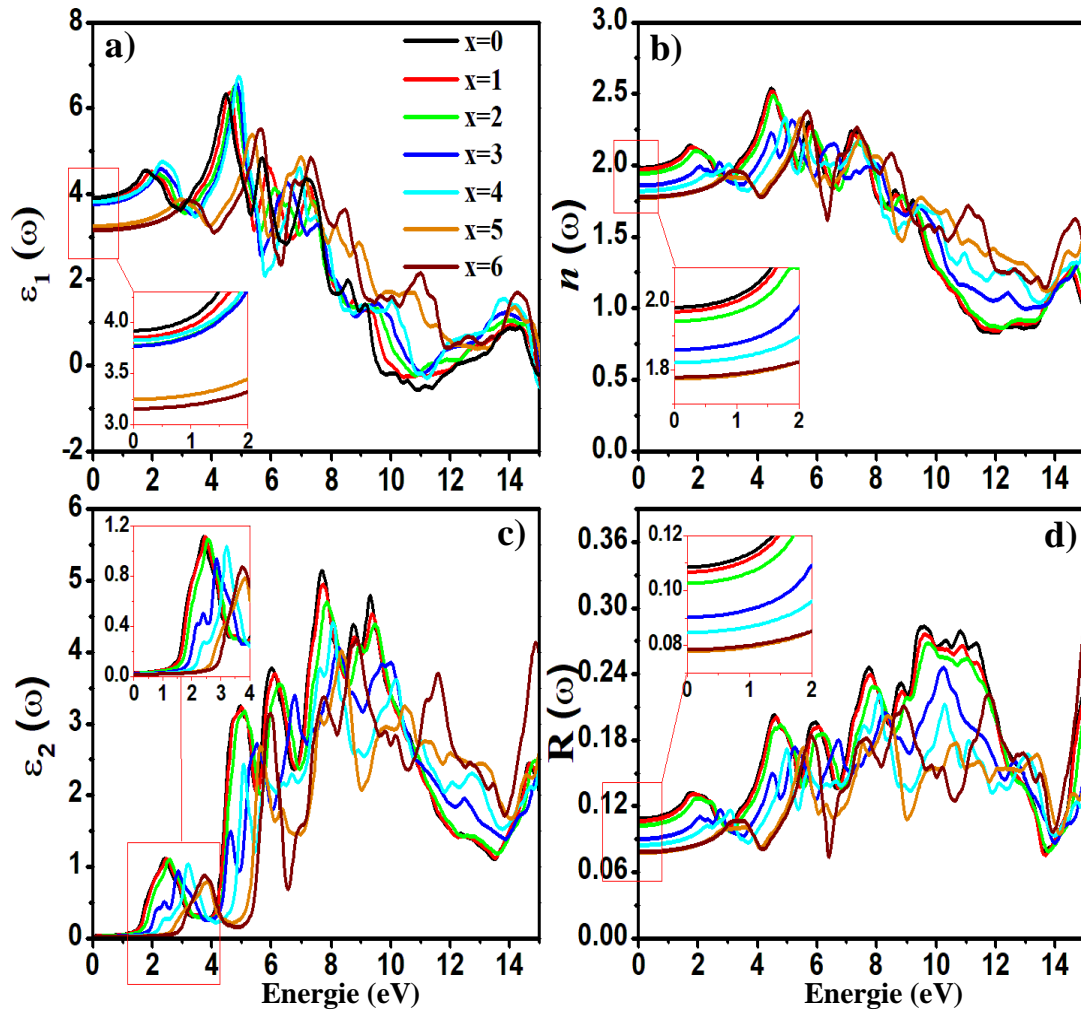
Le calcul des masses effectives des porteurs est souvent indispensable pour analyser l'efficacité énergétique des matériaux photovoltaïques et pour une recherche détaillée des états d'énergie dans les dispositifs solaires. Les masses effectives sont obtenues en adaptant les courbes de dispersion paraboliques à nos structures de bandes d'énergie. Les masses effectives calculées des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  sont indiquées dans le tableau IV.2 avec les données théoriques et expérimentales antérieures.

Pour les alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , le passage de  $x = 1$  à  $x = 6$  se traduit généralement par une augmentation des masses effectives des électrons et des trous. Cela indique clairement qu'en passant de  $x = 6$  à  $x = 1$ , le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  devrait posséder une plus grande mobilité des porteurs de charge en raison des masses effectives plus faibles des électrons et des trous.

En outre, comme cela a été confirmé pour d'autres types de pérovskite double[157], [346], les masses effectives des trous se sont avérées plus grandes que celles des électrons pour tous les composés de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x = 1 - 6$ ). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la bande de valence est obtenue à partir d'orbitales I (Br)-p non hybridées, qui sont plus dispersées que la bande de conduction, produite par des états antibonding des anions I (Br) et des cations Sn.

### IV.3.3 Propriétés optiques

La fonction diélectrique dépendante de la fréquence est utilisée pour déterminer les propriétés optiques des solides et est donnée par  $\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega) + i\boldsymbol{\varepsilon}_2(\omega)$ , où  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega)$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\omega)$  représentent les parties réelle et imaginaire de  $\boldsymbol{\varepsilon}(\omega)$ , qui correspondent respectivement aux comportements de dispersion et d'absorption du matériau.



*Figure IV.5 : Constantes optiques linéaires calculées des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  : parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, de l'indice de réfraction et de la réflectivité.*

La figure IV.5 (a) et (c) montre les résultats des spectres  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega)$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\omega)$  pour  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  avec des variations de l'énergie des photons. La constante diélectrique statique  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\mathbf{0})$  pour  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  est de 3.86, 3.85, 3.84, 3.77, 3.24 et 3.15 pour  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  et 6 et est indiquée dans le tableau IV.3.



**Tableau IV.3 :** Constantes optiques calculées pour les alliages Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> : constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , indice de réfraction statique  $n(0)$ , réflectivité statique  $R(0)$ , énergie de liaison  $E_b$ , énergie de dispersion  $E_d$  et énergie d'oscillation  $E_0$

Composé	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)(\%)$	$E_b(meV)$	$E_d(eV)$	$E_0(eV)$
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	3.86	1.98	10.8	216	13.51	4.60
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>5</sub> Br	3.85	1.96	10.6	221	13.86	4.80
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	3.84	1.94	10.2	203	14.06	5.07
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	3.77	1.85	9	221	14.3	5.82
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	3.70	1.82	8.46	226	15.21	6.57
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>1</sub> Br <sub>5</sub>	3.24	1.77	7.77	402	15.88	7.40
Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	3.15	1.77	7.83	464	16.22	7.50

Le tableau IV.3 montre que l'addition des atomes de Br réduit  $\epsilon_1(0)$ . Ainsi le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> devient moins conducteur à basse fréquence lorsque x augmente.

Les électrons et les trous sont les principaux porteurs de charge dans les pérovskites halogénées. Ils sont capables de se coupler par interaction électrostatique pour créer un type spécifique de quasiparticule appelé exciton. Afin de déterminer la pertinence de la couche de transport de charge dans les cellules solaires, il est essentiel de prendre en compte les masses effectives de ces porteurs de charge ainsi que l'énergie de liaison de l'exciton. Pour évaluer la stabilité des excitons, l'énergie de liaison des excitons est calculée à l'aide du modèle de Bohr, qui est donné comme suit[350] :

$$E_b = \frac{13.6 \text{ eV} \cdot \mu^*}{\epsilon_\infty^2(0)} \quad (\text{IV.3})$$

où  $\mu^*$  est la masse réduite donnée par :  $\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$  et

$\epsilon_\infty(0)$  est la constante diélectrique statique calculée et listée dans le tableau IV.3.

L' $E_b$  estimée pour Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> pour x = 0, 1, 2, 3, 4 et 5 est résumée dans le tableau

IV.3 pour ces valeurs de x. A l'exception de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> qui a l'énergie de liaison des excitons la plus faible, les résultats pour l'E<sub>b</sub> démontrent qu'à mesure que x augmente dans Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>, l'énergie de liaison des excitons augmente. Ce qui induit une réduction de la recombinaison dans le composé Cs<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, améliorant ainsi l'efficacité de l'extraction des porteurs de charge.

Les zéros de  $\epsilon_1(\omega)$  qui correspondent aux fréquences du plasma criblé sont positionnés à 9.75 eV, 9.91 eV, 10.10 eV, 10.19 eV, 10.76 eV, 14.84 eV et 15.0 eV. L'augmentation des fréquences plasmoniques avec x indique que le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> convient parfaitement aux excitations plasmoniques à haute fréquence.

Les spectres  $\epsilon_2(\omega)$  calculés pour Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> sont présentés dans la figure IV.5c. Les résultats de  $\epsilon_2(\omega)$  montrent quatre groupes de pics. Le premier groupe comporte des pics entre 2 et 4 eV, le deuxième groupe comporte un ensemble de pics entre 5 et 7 eV, le troisième groupe comporte des pics entre 7 et 9 eV et le dernier groupe comporte des pics entre 10 et 12 eV. Les transitions entre les bandes de valence p les plus élevées et les bandes de conduction s les plus basses peuvent donc être à l'origine des premiers pics. Les transitions entre les états occupés Br (I)-p et les états p inoccupés sont à l'origine des pics du deuxième groupe. Les transitions entre les états Sn-s et Br(I)-p sont responsables des pics des deux derniers groupes.

Les spectres de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  pour Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> sont donnés dans la figure IV.5b. Pour toutes les concentrations x,  $n(\omega)$  augmente avec la fréquence et atteint ses maxima entre 4 et 7 eV. Les indices de réfraction statiques  $n(0)$  pour Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> sont indiqués dans le tableau IV.3. Le  $n(0)$  est plus grand pour le Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> (1,98) car il a une bande interdite relativement étroite.

Pour de nombreuses applications dans de nombreuses branches, la dispersion de l'indice de réfraction linéaire du matériau causée par le traitement photo/thermique est cruciale. Le modèle d'oscillateur unique de Wemple-DiDomenico (WDD)[351], [352] est utilisé pour examiner cette altération, et les relations sont les suivantes :

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (hv)^2} \quad (\text{IV.4})$$

$hv$  représente l'énergie des photons,  $E_0$  et  $E_d$  sont respectivement l'énergie de l'oscillateur et l'énergie de dispersion. La distance entre les centres de gravité des

bandes de valence et de conduction est également appelée énergie d'excitation moyenne ( $E_0$ ), et l'énergie de dispersion ( $E_d$ ), qui mesure la force des transitions optiques interbandes, est appelée énergie de dispersion. La linéarité de l'oscillateur simple peut être exprimée comme suit :

$$(\mathbf{n}^2 - \mathbf{1})^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{1}{E_0 E_d} (\mathbf{h}\nu)^2 \quad (\text{IV.5})$$

Cependant, la figure IV.6 illustre l'ajustement du tracé  $(\mathbf{n}^2 - \mathbf{1})^{-1}$  par rapport à  $(\mathbf{h}\nu)^2$  qui nous a permis de déterminer directement les valeurs de  $E_0$  et  $E_d$  à partir de l'ordonnée  $E_0/E_d$  et de la pente  $(E_d E_0)^{-1}$  successivement.

Les valeurs des paramètres de dispersion  $E_0$  et  $E_d$  pour les différents alliages sont indiqués dans le tableau IV.3. On remarque que les valeurs de  $E_0$  et  $E_d$  varient en fonction de l'halogène utilisé. D'après le tableau IV.3, l'énergie de dispersion  $E_d$  augmente lorsque  $x$  augmente, ce qui indique que l'inclusion d'atomes de Br provoque une force significative des transitions interbandes. En raison de l'augmentation de la bande interdite dans le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ ,  $E_0$  augmente comme le montre le tableau IV.3.

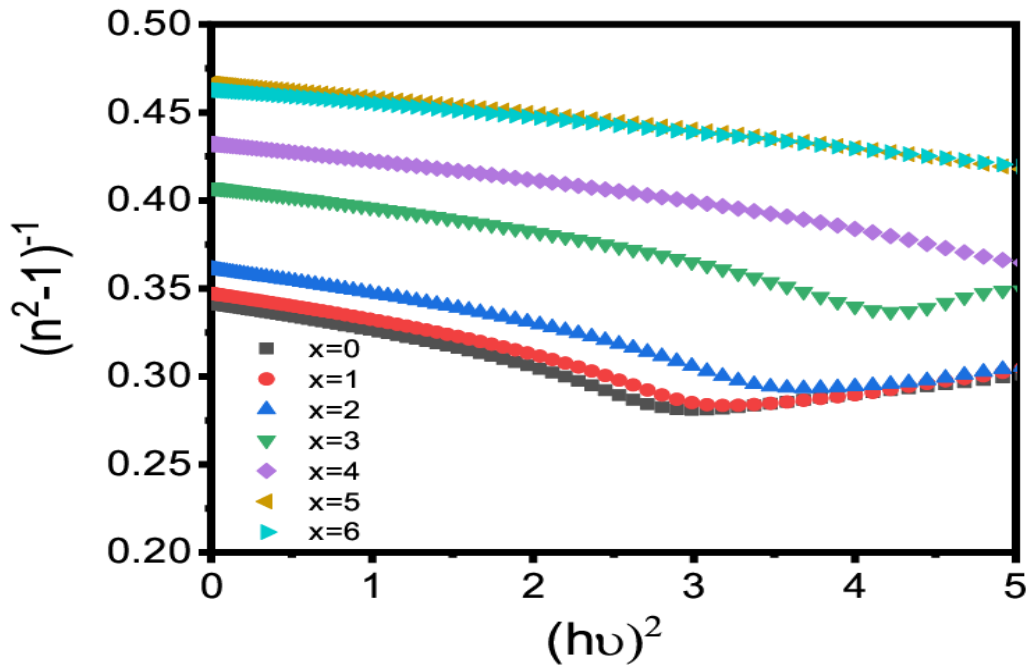


Figure IV.6 : Le tracé de  $(\mathbf{n}^2 - \mathbf{1})^{-1}$  en fonction de  $(\mathbf{h}\nu)^2$  pour les alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .

La figure IV.5d présente les spectres de réflectivité pour toutes les compositions. Le tableau IV.3 liste la réflectivité statique  $R(0)$  de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  déterminée à fréquence nulle pour ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  et  $6$ ). Les alliages présentent

une faible réflectivité ( $<11\%$ ) dans les domaines du visible et de l'infrarouge, avec seulement des variations mineures en fonction de la quantité de Br ( $x$ ) présente ; cependant, la réflectivité augmente dans le domaine de l'ultraviolet (UV).

Le coefficient d'absorption ( $\omega$ ) est illustré à la figure IV.7 et est calculé pour différentes concentrations de Br ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  et  $6$ ). Le coefficient d'absorption de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  est remarquable dans la région ultraviolette et plus élevé dans le domaine visible. Les spectres d'absorption passent clairement au rouge avec une réduction de la concentration en atomes de Br, ce qui indique que  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  avec  $x < 3$  sont des matériaux appropriés pour la conversion photoélectrique.

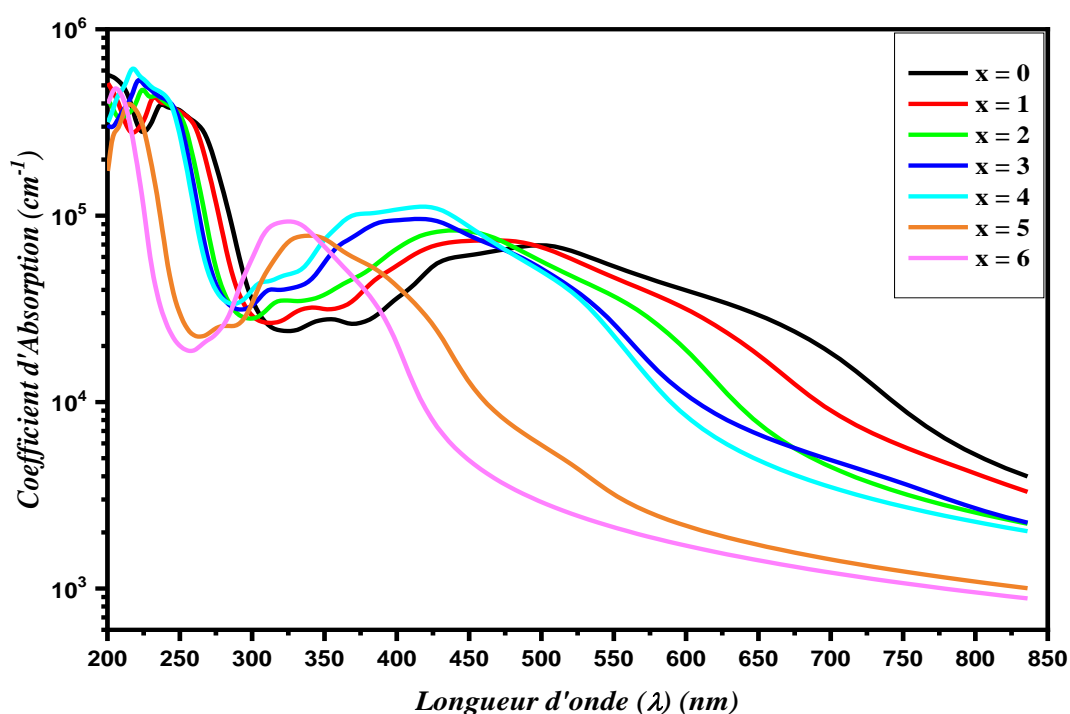


Figure IV.7 : Le coefficient d'absorption calculé des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$

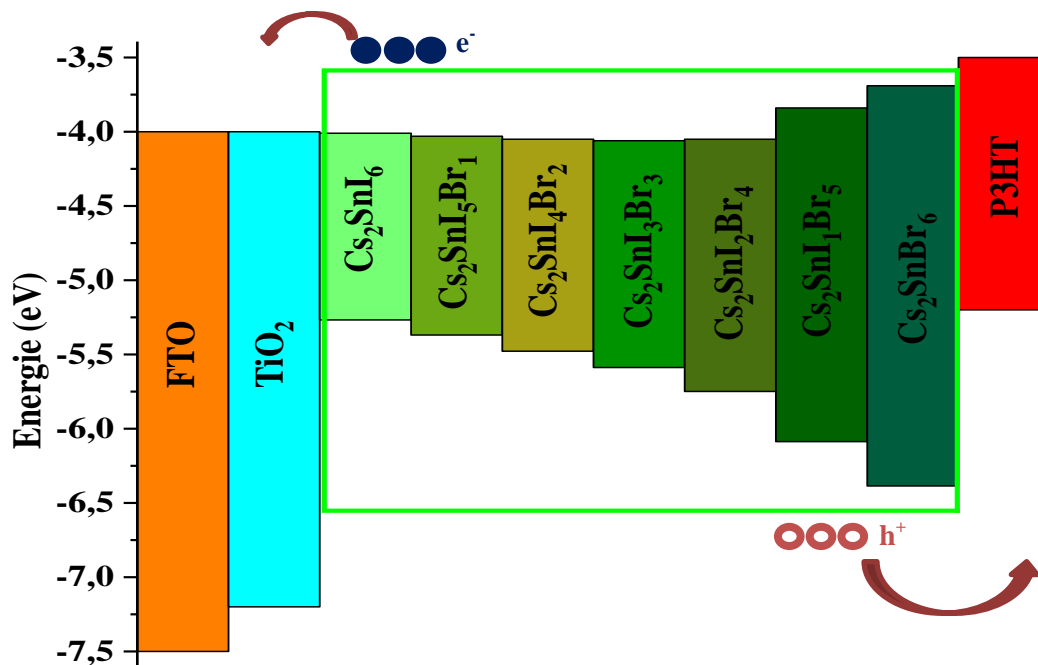
#### IV.3.4 Simulation de cellules solaires à base de $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$

Les sept matériaux sont des semi-conducteurs à bande interdite directe, selon les résultats de l'analyse DFT. Dans les dispositifs de cellules solaires, les semi-conducteurs à bande interdite directe sont plus performants que les semi-conducteurs à bande interdite indirecte. La limite de Shockley-Queisser[80] stipule que l'efficacité optimale de la bande interdite d'un matériau doit se situer entre 1.3 et 1.4 eV afin de conserver l'efficacité élevée de conversion d'énergie d'une cellule solaire à jonction unique. Avec des bandes interdites de 1.33 et 1.42 eV, respectivement, le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_5\text{Br}_1$  et le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_4\text{Br}_2$  sont idéaux pour les cellules solaires pérovskites à jonction unique.

Dans cette étude, une structure de cellule solaire basée sur  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  a été simulée pour étudier ses paramètres physiques et électriques à l'aide du logiciel SCAPS.

#### IV.3.4.1 Les paramètres de simulation

Dans ces calculs, le HTL et la pérovskite sont considérés comme la région p et l'ETL comme la région n des dispositifs. Nous avons considéré l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) comme l'oxyde conducteur transparent (TCO)(400 nm), le  $\text{TiO}_2$  comme l'ETL (50 nm), le P3HT comme la HTL (50 nm), le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  comme la couche absorbante (1500 nm) et l'Ag comme le contact arrière du dispositif (Figure IV.8).



*Figure IV.8 : L'alignement des bandes d'énergie des dispositifs en alliage.*

La bande interdite électronique et la valeur de densité d'états effective de la bande de conduction ( $N_C$ ), et la densité d'états effective de la bande de valence ( $N_V$ ) de la couche absorbante pérovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , qui ont été obtenues par des calculs DFT par le code WIEN2k, sont utilisées pour modéliser le dispositif (tableau IV.4).

Selon Butler et Ginley[353], des calculs ont été effectués pour déterminer les prévisions théoriques concernant l'affinité électronique du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  et  $6$ ). La méthode repose principalement sur les équations de Mulliken, qui

calculent les valeurs de la négativité et de l'affinité électroniques. Mulliken a défini l'affinité électronique d'un atome, Eq. (IV.6), comme la moyenne arithmétique de l'affinité électronique atomique  $A_f$  et de l'énergie de première ionisation  $I_1$ .

$$\chi_{atom} = \frac{1}{2}(A_f + I_1) \quad (IV.6)$$

Pour un composé de 3 éléments p, q et r avec un nombre d'atomes l, m et n respectivement pour chacun d'eux[354]. La négativité électronique d'un composé peut être calculée à l'aide de l'équation (IV.7) comme suit :

$$\chi_{compound}^M = (\chi_p^l \chi_q^m \chi_r^n)^{\frac{1}{l+m+n}} \quad (IV.7)$$

En appliquant cette équation au matériau Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>, on obtient l'équation (IV.8) :

$$\chi_{Cs_2SnI_{6-x}Br_x}^M = (\chi_{Cs}^2 \chi_{Sn}^1 \chi_I^{6-x} \chi_{Br}^x)^{\frac{1}{9}} \quad (IV.8)$$

Enfin, l'affinité électronique  $\chi$  d'un composé peut être calculée à l'aide de l'Eq. (IV.9) comme suit :

$$\chi = \chi^M - \frac{1}{2}E_g \quad (IV.9)$$

**Tableau IV.4** : Paramètres des alliages Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>

Paramètres	E <sub>g</sub> (eV)	Affinité électronique (eV)	Nc (cm <sup>-3</sup> )	Nv (cm <sup>-3</sup> )
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	1.257	4.01	3.569 <sup>E</sup> +18	6.315 <sup>E</sup> +19
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>5</sub> Br <sub>1</sub>	1.339	4.03	3.735 <sup>E</sup> +18	5.519 <sup>E</sup> +19
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	1.428	4.05	3.815 <sup>E</sup> +18	2.384 <sup>E</sup> +19
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	1.528	4.06	3.957 <sup>E</sup> +18	2.924 <sup>E</sup> +19
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	1.699	4.05	3.876 <sup>E</sup> +18	2.865 <sup>E</sup> +19
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>1</sub> Br <sub>5</sub>	2.247	3.84	5.439 <sup>E</sup> +18	8.256 <sup>E</sup> +19
Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	2.696	3.69	6.108 <sup>E</sup> +18	1.035 <sup>E</sup> +20

Les autres caractéristiques du matériau, énumérées dans le tableau III.3, ont toutes été maintenues. La température de fonctionnement des dispositifs est supposée

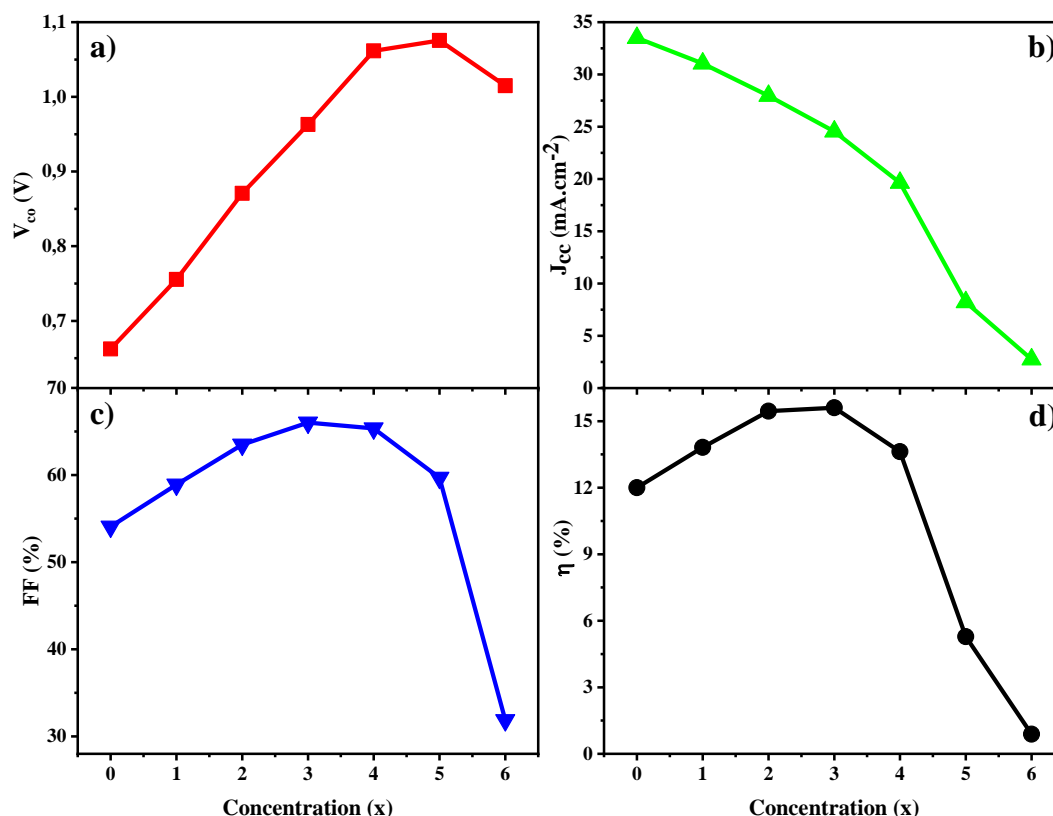
correspondre aux conditions expérimentales réelles, à savoir 300 °K, ce qui équivaut à la température ambiante normale. Les résistances en série ( $R_s$ ) et en dérivation ( $R_{sh}$ ) sont fixées à 5 et 500  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  respectivement et l'illumination est basée sur les spectres de référence de la masse d'air AM1.5.

#### IV.3.4.2 Résultats et discussion

La figure IV.9 présente les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires à base de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ , et 6). Il a été observé que la valeur de  $J_{cc}$  diminue et la valeur de  $V_{co}$  augmente avec l'augmentation de la concentration en brome, correspond à la variation des niveaux d'énergie et à l'absorption. Cependant, lorsque la teneur en brome atteint 67% ( $x=4$ ), les valeurs  $J_{cc}$  sont réduites de manière significative et la valeur  $V_{co}$  s'améliore légèrement. Ce résultat est en bon accord avec les études précédentes [29].

Étant donné que la bande interdite du système  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  dépend principalement de la longueur de la liaison Sn-halogénure ( $d$ ), la réduction de  $d$  par le remplacement d'atomes I plus grands par des atomes Br plus petits augmente la force de traction de la liaison en augmentant l'interaction de chevauchement orbital, ce qui produit normalement un  $E_g$  plus grand [355]. Par conséquent, la longueur de la liaison Sn-halogénure diminue lorsque l'halogène passe de I à Br dans les matériaux pérovskites à halogénures mixtes de différents diamètres, ce qui réduit la constante diélectrique et augmente la bande interdite. Il existe une relation directe entre la bande interdite et la tension en circuit ouvert. Pour ce fait, le comportement de la courbe  $V_{co}$  ressemble à celui du tracé de la bande interdite. Néanmoins, une réduction du  $V_{co}$   $x = 6$  dans le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  a été observée. Cela signifie qu'il existe d'autres facteurs influençant la performance des cellules de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  avec l'augmentation de  $x$ , à l'exception de la bande interdite. Nous concluons que le transport de charge et le comportement de recombinaison du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  agissant comme absorbeur de lumière ont été fortement modifiés à proximité de  $x = 6$ .

Le déplacement vers le bleu du début de l'absorption, mentionné précédemment, qui est la cause de l'élargissement de la bande interdite, est directement lié à la diminution de  $J_{cc}$  avec l'augmentation de  $x$ .



**Figure IV.9 :** Caractéristiques photovoltaïques en fonction de la concentration de  $x$  dans les cellules solaires à base de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ .

Les figures IV.9c et IV.9d représentent la variation de rendement ( $\eta$ ) et de facteur de remplissage (FF) en fonction de la concentration de brome. Il a été observé que le rendement et le facteur de remplissage suivent la même tendance, de  $x = 0$  à  $x = 3$  de la concentration en brome, le rendement et la FF augmentent presque linéairement avec l'augmentation de la teneur en brome. Le rendement et la FF diminuent avec l'augmentation de la teneur en brome de 50% ( $x = 3$ ) à 100% ( $x = 6$ ). Le brome a réduit la qualité du matériau lorsque  $x$  dépasse 50 %, ce qui entraîne directement une perte plus importante des porteurs de charge photo-générés.

Le décalage de la bande de Valence (VBO) ou de la bande de conduction (CBO) et l'emplacement du niveau  $E_f$  peuvent avoir un impact sur l'efficacité d'extraction des porteurs à l'interface entre la pérovskite et les couches de transport de porteurs (CTL). Des types de conduction inadaptés de la pérovskite d'halogénure métallique, qui empêchent le transfert efficace des porteurs de charge de la pérovskite



à la CTL, peuvent entraîner une courbure indésirable de la bande d'énergie. Il est possible de créer une jonction p-n et une force de champ électrique entre la pérovskite et la CTL avec le bon type de conduction des pérovskites, ce qui pourrait conduire à une séparation et à un transport efficaces des porteurs et, finalement, à des cellules solaires de haute performance[356].

**Tableau IV.5 :** Décalage de la bande de conduction/valence (CBO/VBO) pour les alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x = 1, 2, 3, 4, 5,$  et  $6$ )

Concentration (x)	0	1	2	3	4	5	6
CBO (eV)	0.01	0.03	0.05	0.06	0.05	-0.16	-0.31
VBO (eV)	-0.067	-0.169	-0.278	-0.388	-0.549	-0.887	-1.186

Selon Raoui et al.[357], la fourchette d'énergie CBO (-) est générée à l'interface ETL/absorbeur sans avoir la capacité de servir de barrière aux électrons si l'emplacement de la bande de conduction (CB) de l'ETL est inférieur à celui de l'absorbeur. En revanche, si le pic d'énergie CBO (+) se forme à l'interface de l'ETL et de l'absorbeur, il fonctionnera comme une barrière d'électrons. Des barrières potentielles d'électrons existent à l'interface ETL/absorbeur pour des absorbeurs :  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnI}_5\text{Br}_1$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnI}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$  et  $\text{Cs}_2\text{SnI}_2\text{Br}_4$  (Tableau IV.5). Une telle structure en pointe créée à l'interface ETL/couche absorbante présente l'avantage de stimuler la photo-génération de porteurs de charge libres en agissant comme une barrière pour le flux d'électrons photo-générés vers le bord de l'ETL/couche absorbante.

En outre, on constate que pour les alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0, 1, 2,$  et  $3$ ), le VBO au niveau du contact HTL/pérovskite est suffisamment faible pour permettre un transport efficace des trous. Ce qui explique le rendement élevé des quatre premiers alliages comme le montre le tableau IV.6.

**Tableau IV.6** : Performance solaire des différents alliages de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ 

	$V_{co}$ (V)	$J_{cc}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
$\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	0.662	33.494	54.083	11.999
$\text{Cs}_2\text{SnI}_5\text{Br}_1$	0.755	31.052	58.907	13.820
$\text{Cs}_2\text{SnI}_4\text{Br}_2$	0.870	27.952	63.483	15.450
$\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$	0.962	24.549	66.022	15.606
$\text{Cs}_2\text{SnI}_2\text{Br}_4$	1.061	19.641	65.353	13.627
$\text{Cs}_2\text{SnI}_1\text{Br}_5$	1.075	8.226	59.694	5.281
$\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$	1.014	2.740	31.867	0.886

#### IV.4 Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites doubles inorganiques d'halogénures métalliques  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  ont été examinées à l'aide de simulations de premier principe.

Les paramètres de bande interdite et de réseau qui ont été déterminés concordent bien avec les résultats antérieurs. D'après la structure des bandes électriques et l'étude des caractéristiques optiques, ces matériaux ont une bande interdite directe et une absorption optique significative. L'étude démontre également que l'ajout de brome (Br) permet d'ajuster systématiquement la bande interdite et les propriétés d'absorption optique, ce qui rend le matériau potentiellement intéressant pour des applications dans le domaine des cellules solaires.

En utilisant l'outil logiciel SCAPS-1D, une analyse d'optimisation des performances des cellules solaires pérovskites inorganiques avec  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  comme couche absorbante,  $\text{TiO}_2$  comme ETL, et P3HT comme HTL révèle le potentiel de fabrication de cellules solaires pérovskites inorganiques à base d'halogénures mixtes avec un rendement relativement élevé.

En augmentant la concentration de Br de 0 à 4, des diminutions systématiques de  $J_{cc}$  et des augmentations de  $V_{co}$  ont été trouvées dans les caractéristiques J-V des dispositifs résultants, en corrélation avec les changements dans les niveaux d'absorption et d'énergie. Nous soulignons en particulier que le  $V_{co}$  de notre dispositif

s'est amélioré pour atteindre environ 0.96 V à la suite de l'ajout de trois atomes de Br. L'efficacité de cette cellule championne ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ ) était de 15.6 %. Le tableau IV.6 montre les mesures de performance solaire pour différents dispositifs. Toutefois, les performances solaires ont été limitées dans le cas de la composition  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  pour  $x > 4$ , comme prévu en raison de sa grande bande interdite.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

Depuis 2012, les pérovskites ont permis des avancées significatives dans la production de cellules solaires peu coûteuses. Les propriétés optoélectroniques de la pérovskite double  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , un matériau semi-conducteur relativement nouveau, ne sont pas encore totalement comprises. Nous serons en mesure d'améliorer les propriétés photovoltaïques de ce matériau, en comprenant mieux ses propriétés fondamentales et la compréhension de l'effet de déformation et de l'alliage d'halogènes, en utilisant des calculs avec la méthode des ondes planes augmentées à potentiel complet linéarisé (FP-LAPW) qui est fondamentalement basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et en combinaison avec un simulateur de capacité de cellule solaire (SCAPS-1D), afin d'augmenter son efficacité en tant qu'absorbeur de lumière dans les applications photovoltaïques.

Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur le composé de pérovskite double  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  :

- Le calcul des propriétés structurales de la pérovskite double  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  à l'aide de l'approche théorique wc-GGA nous a permis de constater que le paramètre structural calculé est en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales.
- Les structures de bandes électroniques calculées avec l'approximation du potentiel d'échange TB-mBJ montrent que le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  est un matériau semi-conducteur dont la bande interdite est fondamentalement réduite.
- les propriétés optiques montrent que le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  a une excellente absorption dans le domaine du visible.

Deuxièmement, nous cherchons à comprendre l'effet de la déformation sur les propriétés électroniques, optiques et la mobilité des carrières de la double pérovskite ordonnée par vacance  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

- La valeur de la bande interdite change avec les contraintes appliquées, passant à 1.316 eV pour une contrainte de compression de -4% et baissant à 1.211 eV pour une contrainte de traction de +4%. Ces effets sont principalement dus aux forces de compression et de traction qui déplacent le minimum de la bande de conduction.
- D'après les calculs de la mobilité des porteurs, les trous et les électrons sont plus mobiles sous une déformation par compression de -4%, augmentant de 16.3% pour les électrons et de 9.1% pour les trous. La faible réduction des masses effectives des porteurs sous déformation par compression est en grande partie responsable de cette augmentation de la mobilité des porteurs.

- En outre, les propriétés optiques calculées montrent qu'elles sont liées aux déformations utilisées. Sous contrainte de compression, en particulier, le coefficient d'absorption optique du  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  s'intensifie.

Par conséquent, en utilisant un simulateur de capacité de cellule solaire (SCAPS-1D), nous décrivons l'impact de la déformation sur la performance des cellules solaires pérovskites  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (FTO/TiO<sub>2</sub>/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /P3HT/Ag) et la manière dont le contrôle de la déformation peut améliorer la performance globale du dispositif solaire.

- La pérovskite double  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  est soumise à une contrainte de compression de -4% afin d'atteindre une efficacité de 13.14% et un facteur de remplissage FF de 57.37% après optimisation.

Enfin, nous avons analysé l'effet de la substitution du brome sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , puis nous avons simulé et calculé le rendement des cellules solaires à pérovskites avec  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  comme couche absorbante.

- Les paramètres de bande interdite et de réseau déterminés sont en bon accord avec les résultats antérieurs.
- D'après la structure des bandes électriques et l'étude des caractéristiques optiques, ces matériaux ont une bande interdite directe et une absorption optique significative.
- Cette recherche démontre également que le brome (Br) peut être ajouté aux matériaux pour permettre l'ajustement systématique de la bande interdite et des propriétés d'absorption optique, ce qui rend le matériau potentiellement utile pour les applications de cellules solaires.
- Des diminutions systématiques de  $J_{cc}$  et des augmentations de  $V_{co}$  ont été observées dans les caractéristiques J-V des dispositifs résultants en augmentant la concentration de Br de 0 à 4, ce qui correspond à des changements dans les niveaux d'absorption et d'énergie. Nous soulignons en particulier que le  $V_{co}$  de notre dispositif a augmenté jusqu'à environ 0.96 V avec l'ajout de trois atomes de Br. Le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$  a un rendement de 15.6%, ce qui en fait la cellule championne.

## Références Bibliographiques

- [1] F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J.J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, C. Ballif, Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency., *Nat. Mater.* 17 (2018) 820–826. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0115-4>.
- [2] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13818–13825. <https://doi.org/10.1021/ja506936f>.
- [3] T. Jesper Jacobsson, J.P. Correa-Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1706–1724. <https://doi.org/10.1039/c6ee00030d>.
- [4] C. Wehrenfennig, G.E. Eperon, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1584–1589. <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>.
- [5] W. Zhang, M. Saliba, D.T. Moore, S.K. Pathak, M.T. Hörantner, T. Stergiopoulos, S.D. Stranks, G.E. Eperon, J.A. Alexander-Webber, A. Abate, A. Sadhanala, S. Yao, Y. Chen, R.H. Friend, L.A. Estroff, U. Wiesner, H.J. Snaith, Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells., *Nat. Commun.* 6 (2015) 6142. <https://doi.org/10.1038/ncomms7142>.
- [6] X. Cheng, S. Yang, B. Cao, X. Tao, Z. Chen, Single Crystal Perovskite Solar Cells: Development and Perspectives, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1905021. <https://doi.org/10.1002/adfm.201905021>.
- [7] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S.A. Haque, The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 8208–8212. <https://doi.org/10.1002/anie.201503153>.
- [8] A.J. Pearson, G.E. Eperon, P.E. Hopkinson, S.N. Habisreutinger, J.T. Wang, H.J. Snaith, N.C. Greenham, Oxygen Degradation in Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite Solar Cells: Kinetics and Mechanisms, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600014. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600014>.
- [9] A.D. Sheikh, A. Bera, M.A. Haque, R.B. Rakhi, S. Del Gobbo, H.N. Alshareef, T. Wu, Atmospheric effects on the photovoltaic performance of hybrid perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 137 (2015) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.01.023>.
- [10] K. Nishimura, M.A. Kamarudin, D. Hirotani, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Lead-free tin-halide perovskite solar

- cells with 13% efficiency, *Nano Energy*. 74 (2020) 104858. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104858>.
- [11] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties., *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019–38. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- [12] P. Umari, E. Mosconi, F. De Angelis, Relativistic GW calculations on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Perovskites for Solar Cell Applications, *Sci. Rep.* 4 (2015) 4467. <https://doi.org/10.1038/srep04467>.
- [13] C.C. Stoumpos, L. Frazer, D.J. Clark, Y.S. Kim, S.H. Rhim, A.J. Freeman, J.B. Ketterson, J.I. Jang, M.G. Kanatzidis, Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6804–6819. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01025>.
- [14] L. Peedikakkandy, P. Bhargava, Composition dependent optical, structural and photoluminescence characteristics of cesium tin halide perovskites, *RSC Adv.* 6 (2016) 19857–19860. <https://doi.org/10.1039/C5RA22317B>.
- [15] F. Giustino, H.J. Snaith, Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 1233–1240. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00499>.
- [16] T. Kinoshita, R. Kakeno, H. Segawa, Solid-state dye-sensitized solar cells using (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> perovskite with wideband sensitizer, *Chem. Lett.* 48 (2019). <https://doi.org/10.1246/cl.190165>.
- [17] V.E. Combs, I.W.H. Oswald, J.R. Neilson, Hydrothermal Crystal Growth of Mixed Valence Cs<sub>2</sub>SbBr<sub>6</sub>, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 4090–4094. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00481>.
- [18] D. Liu, Q. Li, Z. Zhang, K. Wu, Stable lead-free Te-based double perovskites with tunable band gaps: a first-principles study, *New J. Chem.* 43 (2019) 14892–14897. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03660A>.
- [19] R. Ganesan, S.P. Vinodhini, V. Balasubramani, G. Parthipan, T.M. Sridhar, R. Arulmozhi, R. Muralidharan, Tuning the band gap of hybrid lead free defect perovskite nano crystals for solar cell applications, *New J. Chem.* 43 (2019) 15258–15266. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03902C>.
- [20] Y. Liu, W. Gao, C. Ran, H. Dong, N. Sun, X. Ran, Y. Xia, L. Song, Y. Chen, W. Huang, All- inorganic Sn- based Perovskite Solar Cells: Status, Challenges, and Perspectives, *ChemSusChem*. 13 (2020) 6477–6497. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001680>.
- [21] Q. Mahmood, T. Ghrib, A. Rached, A. Laref, M.A. Kamran, Probing of mechanical, optical and thermoelectric characteristics of double perovskites Cs<sub>2</sub>GeCl/Br<sub>6</sub> by DFT method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 112 (2020) 105009. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105009>.



- [22] W. Rahim, A. Cheng, C. Lyu, T. Shi, Z. Wang, D.O. Scanlon, R.G. Palgrave, Geometric Analysis and Formability of the Cubic  $A_2BX_6$  Vacancy-Ordered Double Perovskite Structure, *Chem. Mater.* 32 (2020) 9573–9583. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02806>.
- [23] M. Faizan, S.H. Khan, H. Khachai, T. Seddik, S. Bin Omran, R. Khenata, J. Xie, M. mana AL- Anazy, Electronic, optical, and thermoelectric properties of perovskite variants  $A_2BX_6$ : Insight and design via first-principles calculations, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 4495–4507. <https://doi.org/10.1002/er.6118>.
- [24] J. Euvrard, X. Wang, T. Li, Y. Yan, D.B. Mitzi, Is  $Cs_2TiBr_6$  a promising Pb-free perovskite for solar energy applications?, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 4049–4054. <https://doi.org/10.1039/C9TA13870F>.
- [25] U.G. Jong, C.J. Yu, Y.H. Kye, Computational prediction of structural, electronic, and optical properties and phase stability of double perovskites  $K_2SnX_6$  ( $X = I, Br, Cl$ ), *RSC Adv.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1039/c9ra09232c>.
- [26] J.C.-R. Ke, D.J. Lewis, A.S. Walton, B.F. Spencer, P. O'Brien, A.G. Thomas, W.R. Flavell, Ambient-air-stable inorganic  $Cs_2SnI_6$  double perovskite thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 11205–11214. <https://doi.org/10.1039/C8TA03133A>.
- [27] A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, A.G. Kontos, C.C. Stoumpos, D. Perganti, E. Siranidi, V. Raptis, K. Trohidou, V. Psycharis, M.G. Kanatzidis, P. Falaras, Optical-Vibrational Properties of the  $Cs_2SnX_6$  ( $X = Cl, Br, I$ ) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 11777–11785. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02175>.
- [28] A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.M. Bordelon, E.M. Miller, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors  $Cs_2SnI_6$  and  $Cs_2TeI_6$ , *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8453–8464. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03207>.
- [29] B. Lee, A. Krenselewski, S. Il Baik, D.N. Seidman, R.P.H. Chang, Solution processing of air-stable molecular semiconducting iodosalts,  $Cs_2SnI_{6-x}Br_x$ , for potential solar cell applications, *Sustain. Energy Fuels.* 1 (2017) 710–724. <https://doi.org/10.1039/C7SE00100B>.
- [30] M. Chen, M.-G. Ju, A.D. Carl, Y. Zong, R.L. Grimm, J. Gu, X.C. Zeng, Y. Zhou, N.P. Padture, Cesium Titanium(IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells, *Joule.* 2 (2018) 558–570. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.009>.
- [31] H. Shin, B.-M. Kim, T. Jang, K.M. Kim, D.-H. Roh, J.S. Nam, J.S. Kim, U.-Y. Kim, B. Lee, Y. Pang, T.-H. Kwon, Surface State-Mediated Charge Transfer of  $Cs_2SnI_6$  and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1803243. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803243>.
- [32] B. Lee, C.C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C.Y. Yeh, T.J. Marks,

- M.G. Kanatzidis, R.P.H. Chang, Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> as a hole conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014). <https://doi.org/10.1021/ja508464w>.
- [33] A. Einstein, Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light, *Am. J. Phys.* 33 (1965) 367. <http://skfiz.wdfiles.com/local--files/materialy/1905photon.pdf>.
- [34] K.D.G.I. Jayawardena, L.J. Rozanski, C.A. Mills, M.J. Beliatis, N.A. Nismy, S.R.P. Silva, “Inorganics-in-Organics”: Recent developments and outlook for 4G polymer solar cells, *Nanoscale.* 5 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3nr02733c>.
- [35] G. Conibeer, Third-generation photovoltaics, *Mater. Today.* 10 (2007). [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70278-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70278-X).
- [36] P.G.V. Sampaio, M.O.A. González, Photovoltaic solar energy: Conceptual framework, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>.
- [37] A.M. Kuhlmann, The Second Most Abundant Element in the Earth’s Crust, *JOM.* 15 (1963). <https://doi.org/10.1007/bf03378936>.
- [38] S. Moon, K. Kim, Y. Kim, J. Heo, J. Lee, Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep30107>.
- [39] J. Grandidier, D.M. Callahan, J.N. Munday, H.A. Atwater, Gallium arsenide solar cell absorption enhancement using whispering gallery modes of dielectric nanospheres, *IEEE J. Photovoltaics.* 2 (2012). <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2011.2180512>.
- [40] P.C. Choubey, A. Oudhia, R. Dewangan, V.Y.T.P.G. Autonomous, A review : Solar cell current scenario and future trends, *Recent Res. Sci. Technol.* 2012. 4 (2012).
- [41] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, *IEEE J. Photovoltaics.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>.
- [42] M.A. Green, Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 9 (2001). <https://doi.org/10.1002/pip.360>.
- [43] A.L. A. Martí, Next Generation Photovoltaics: High Efficiency through Full Spectrum Utilization, (Series Opt. Optoelectron. (2003).
- [44] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007). <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [45] NREL, Best Research-Cell Efficiencies: Rev. 15-10-2022, Best Res. Effic. Chart | Photovolt. Res. | NREL. (2022).

- [46] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [47] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, (2012). <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
- [48] J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park, N.G. Park, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale.* 3 (2011). <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>.
- [49] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science* (80-. ). 338 (2012). <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- [50] J.H. Heo, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, C.S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, H.J. Kim, A. Sarkar, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Il Seok, Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *Nat. Photonics.* 7 (2013). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.80>.
- [51] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature.* 501 (2013). <https://doi.org/10.1038/nature12509>.
- [52] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science* (80-. ). 345 (2014). <https://doi.org/10.1126/science.1254050>.
- [53] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science* (80-. ). 348 (2015). <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>.
- [54] W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung, N.J. Jeon, Y.C. Kim, D.U. Lee, S.S. Shin, J. Seo, E.K. Kim, J.H. Noh, S. Il Seok, Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells., *Science.* 356 (2017) 1376–1379. <https://doi.org/10.1126/science.aan2301>.
- [55] Q. Han, S.H. Bae, P. Sun, Y.T. Hsieh, Y. Yang, Y.S. Rim, H. Zhao, Q. Chen, W. Shi, G. Li, Y. Yeng, Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI<sub>3</sub>): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties, *Adv. Mater.* 28 (2016). <https://doi.org/10.1002/adma.201505002>.
- [56] J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim, S.W. Seo, S.M. Cho, N.G. Park, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501310>.
- [57] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S.M.

- Zakeeruddin, U. Röthlisberger, M. Grätzel, Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016). <https://doi.org/10.1039/c5ee03255e>.
- [58] N.J. Jeon, H. Na, E.H. Jung, T.Y. Yang, Y.G. Lee, G. Kim, H.W. Shin, S. Il Seok, J. Lee, J. Seo, A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Nat. Energy.* 3 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0200-6>.
- [59] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, J. You, Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells, *Nat. Photonics.* 13 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>.
- [60] M. Kim, J. Jeong, H. Lu, T.K. Lee, F.T. Eickemeyer, Y. Liu, I.W. Choi, S.J. Choi, Y. Jo, H.B. Kim, S.I. Mo, Y.K. Kim, H. Lee, N.G. An, S. Cho, W.R. Tress, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, J.Y. Kim, M. Grätzel, D.S. Kim, Conformal quantum dot-SnO<sub>2</sub> layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells, *Science* (80-. ). 375 (2022). <https://doi.org/10.1126/science.abh1885>.
- [61] R. Lin, J. Xu, M. Wei, Y. Wang, Z. Qin, Z. Liu, J. Wu, K. Xiao, B. Chen, S.M. Park, G. Chen, H.R. Atapattu, K.R. Graham, J. Xu, J. Zhu, L. Li, C. Zhang, E.H. Sargent, H. Tan, All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation, *Nature.* 603 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04372-8>.
- [62] Z. Ni, H. Jiao, C. Fei, H. Gu, S. Xu, Z. Yu, G. Yang, Y. Deng, Q. Jiang, Y. Liu, Y. Yan, J. Huang, Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination, *Nat. Energy.* 7 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00949-9>.
- [63] X. Li, W. Zhang, X. Guo, C. Lu, J. Wei, J. Fang, Constructing heterojunctions by surface sulfidation for efficient inverted perovskite solar cells, *Science* (80-. ). 375 (2022). <https://doi.org/10.1126/science.abl5676>.
- [64] Y. Liu, Y. Zhang, X. Zhu, Z. Yang, W. Ke, J. Feng, X. Ren, K. Zhao, M. Liu, M.G. Kanatzidis, S. Liu, Inch-sized high-quality perovskite single crystals by suppressing phase segregation for light-powered integrated circuits, *Sci. Adv.* 7 (2021). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc8844>.
- [65] J. Feng, X. Zhu, Z. Yang, X. Zhang, J. Niu, Z. Wang, S. Zuo, S. Priya, S. (Frank) Liu, D. Yang, Record Efficiency Stable Flexible Perovskite Solar Cell Using Effective Additive Assistant Strategy, *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201801418>.
- [66] H. Min, D.Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K.S. Lee, J. Kim, M.J. Paik, Y.K. Kim, K.S. Kim, M.G. Kim, T.J. Shin, S. Il Seok, Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO<sub>2</sub> electrodes, *Nature.* 598 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.
- [67] C.-S. Jiang, M. Yang, Y. Zhou, B. To, S.U. Nanayakkara, J.M. Luther, W. Zhou, J.J. Berry, J. Van De Lagemaat, N.P. Padture, K. Zhu, M.M. Al-Jassim, ARTICLE Carrier separation and transport in perovskite solar cells studied by

- nanometre-scale profiling of electrical potential, (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms9397>.
- [68] A. Bojar, Heterojunctions and silicon / perovskite tandem solar cells, 2022. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03557396>.
- [69] J.S. Manser, P. V. Kamat, Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites, *Nat. Photonics.* 8 (2014). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.171>.
- [70] A.-N. Cho, N.-G. Park, Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem.* 10 (2017) 3687–3704. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701095>.
- [71] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects, *Chem. Rev.* 119 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>.
- [72] M. Saliba, J.P. Correa-Baena, C.M. Wolff, M. Stolterfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, A. Abate, How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures, *Chem. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00136>.
- [73] C.G. Wu, C.H. Chiang, Z.L. Tseng, M.K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ee00645g>.
- [74] S. Ye, W. Sun, Y. Li, W. Yan, H. Peng, Z. Bian, Z. Liu, C. Huang, CuSCN-Based Inverted Planar Perovskite Solar Cell with an Average PCE of 15.6%, *Nano Lett.* 15 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00116>.
- [75] P. Schulz, D. Cahen, A. Kahn, Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces?, *Chem. Rev.* 119 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00558>.
- [76] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature.* 499 (2013). <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- [77] K. Yao, F. Li, Q. He, X. Wang, Y. Jiang, H. Huang, A.K.Y. Jen, A copper-doped nickel oxide bilayer for enhancing efficiency and stability of hysteresis-free inverted mesoporous perovskite solar cells, *Nano Energy.* 40 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.014>.
- [78] B. Hailegnaw, G. Adam, H. Heilbrunner, D.H. Apaydin, C. Ulbricht, N.S. Sariciftci, M.C. Scharber, Inverted (p-i-n) perovskite solar cells using a low temperature processed TiO<sub>x</sub> interlayer, *RSC Adv.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ra03993c>.
- [79] R.E. Brandt, V. Stevanović, D.S. Ginley, T. Buonassisi, Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: Beyond hybrid lead halide perovskites, *MRS Commun.* 5 (2015).

- <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.26>.
- [80] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961). <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [81] C.H. Henry, Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells, *J. Appl. Phys.* 51 (1980). <https://doi.org/10.1063/1.328272>.
- [82] A. Martí, G.L. Araújo, Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 43 (1996). [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00015-3](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00015-3).
- [83] U. Rau, F. Einsele, G.C. Glaeser, Response to “comment on ‘efficiency limits of photovoltaic fluorescent collectors’ [Appl. Phys. Lett. 87, 171101 (2005)],” *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2198475>.
- [84] T. Kirchartz, K. Taretto, U. Rau, Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp906292h>.
- [85] L.J.A. Koster, S.E. Shaheen, J.C. Hummelen, Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1246–1253. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200103>.
- [86] J.H. Werner, S. Kolodinski, H.J. Queisser, Novel optimization principles and efficiency limits for semiconductor solar cells, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3851>.
- [87] M.C. Hanna, A.J. Nozik, Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2356795>.
- [88] T. Kirchartz, U. Rau, Modeling charge carrier collection in multiple exciton generating PbSe quantum dots, *Thin Solid Films.* 517 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.028>.
- [89] A.M. Ganose, C.N. Savory, D.O. Scanlon, Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent field of ns<sup>2</sup> containing solar absorbers, *Chem. Commun.* 53 (2017) 20–44. <https://doi.org/10.1039/c6cc06475b>.
- [90] J. Bisquert, *The Physics of Solar Cells*, CRC Press, Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, [2018], 2017. <https://doi.org/10.1201/b22380>.
- [91] I.G. Lezama, A. Arora, A. Ubaldini, C. Barreteau, E. Giannini, M. Potemski, A.F. Morpurgo, Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer MoTe<sub>2</sub>, *Nano Lett.* 15 (2015). <https://doi.org/10.1021/nl5045007>.
- [92] M. Smart, Lesley E. Elaine, Solid state chemistry: an introduction, *Choice Rev. Online.* 43 (2006) 43-3402-43–3402. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.43-3402>.
- [93] S. De Wolf, J. Holovsky, S.J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.J. Haug, J.H. Yum, C. Ballif, Organometallic halide perovskites: Sharp optical



- absorption edge and its relation to photovoltaic performance, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz500279b>.
- [94] L. Yu, A. Zunger, Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.068701>.
- [95] J. Mattheis, J.H. Werner, U. Rau, Finite mobility effects on the radiative efficiency limit of pn-junction solar cells, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.085203>.
- [96] R. Jaramillo, M.J. Sher, B.K. Ofori-Okai, V. Steinmann, C. Yang, K. Hartman, K.A. Nelson, A.M. Lindenberg, R.G. Gordon, T. Buonassisi, Transient terahertz photoconductivity measurements of minority-carrier lifetime in tin sulfide thin films: Advanced metrology for an early stage photovoltaic material, *J. Appl. Phys.* 119 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4940157>.
- [97] A. Zakutayev, C.M. Caskey, A.N. Fioretti, D.S. Ginley, J. Vidal, V. Stevanovic, E. Tea, S. Lany, Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz5001787>.
- [98] A. Walsh, A. Zunger, Instilling defect tolerance in new compounds, *Nat. Mater.* 16 (2017). <https://doi.org/10.1038/nmat4973>.
- [99] C. Rincón, R. Márquez, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 1865–1873. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00190-0).
- [100] A. Walsh, D.O. Scanlon, S. Chen, X.G. Gong, S.H. Wei, Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015). <https://doi.org/10.1002/anie.201409740>.
- [101] R.E. Brandt, J.R. Poindexter, P. Gorai, R.C. Kurchin, R.L.Z. Hoye, L. Nienhaus, M.W.B. Wilson, J.A. Polizzotti, R. Sereika, R. Žaltauskas, L.C. Lee, J.L. Macmanus-Driscoll, M. Bawendi, V. Stevanović, T. Buonassisi, Searching for “defect-Tolerant” Photovoltaic Materials: Combined Theoretical and Experimental Screening, *Chem. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05496>.
- [102] T.J. Whittles, T.D. Veal, C.N. Savory, A.W. Welch, F.W. De Souza Lucas, J.T. Gibbon, M. Birkett, R.J. Potter, D.O. Scanlon, A. Zakutayev, V.R. Dhanak, Core Levels, Band Alignments, and Valence-Band States in CuSbS<sub>2</sub> for Solar Cell Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14208>.
- [103] C.N. Savory, A Theoretical Exploration of Emerging Solar Absorber Materials, Dr. Thesis, UCL (University Coll. London). (2018).
- [104] S.J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, 2010. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-19749-0>.
- [105] M. Calasan, S.H.E. Abdel Aleem, A.F. Zobaa, On the root mean square error (RMSE) calculation for parameter estimation of photovoltaic models: A novel

- exact analytical solution based on Lambert W function, *Energy Convers. Manag.* 210 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112716>.
- [106] G. Rose, *De Novis Quibusdam Fossilibus Quae in Montibus Uraliis Inveniuntur*, Oxford Univ. (1839).
- [107] H.F. Kay, P.C. Bailey, Structure and properties of CaTiO<sub>3</sub>, *Acta Crystallogr.* 10 (1957). <https://doi.org/10.1107/s0365110x57000675>.
- [108] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101 (2001). <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- [109] FRANCIS S. GALASSO, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Elsevier, 1969. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-02117-2>.
- [110] E.C.C. De Souza, R. Muccillo, Properties and applications of perovskite proton conductors, *Mater. Res.* 13 (2010). <https://doi.org/10.1590/s1516-14392010000300018>.
- [111] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites*, 2006. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511541292>.
- [112] D. Bedlivy, K. Mereiter, The structures of potassium lead triiodide dihydrate and ammonium lead triiodide dihydrate, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980). <https://doi.org/10.1107/s0567740880004529>.
- [113] J. Mizusaki, K. Arai, K. Fueki, Ionic conduction of the perovskite-type halides, *Solid State Ionics.* 11 (1983). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90025-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90025-5).
- [114] D.E. Scaife, P.F. Weller, W.G. Fisher, Crystal preparation and properties of cesium tin(II) trihalides, *J. Solid State Chem.* 9 (1974). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90088-7).
- [115] G. Thiele, H.W. Rotter, K.D. Schmidt, Kristallstrukturen und Phasentransformationen von Caesiumtrihalogenogermanaten(II) CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* 545 (1987). <https://doi.org/10.1002/zaac.19875450217>.
- [116] K. Yamada, S. Funabiki, H. Horimoto, T. Matsui, T. Okuda, S. Ichiba, Structural Phase Transitions of the Polymorphs of CsSnI<sub>3</sub> by Means of Rietveld Analysis of the X-Ray Diffraction, *Chem. Lett.* 20 (1991) 801–804. <https://doi.org/10.1246/cl.1991.801>.
- [117] H.L. Wells, Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide, *Zeitschrift Für Anorg. Chemie.* 3 (1893). <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>.
- [118] C.K. Møller, Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides, *Nature.* 182 (1958). <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
- [119] O. Busmundrud, J. Feder, Electrical conduction and phase transitions in CsPbCl<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* 9 (1971). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90610-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90610-7).



- [120] S. Hirotsu, J. Harada, M. Iizumi, K. Gesi, Structural Phase Transitions in CsPbBr<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Japan.* 37 (1974). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.37.1393>.
- [121] S.J. Clark, J.D. Donaldson, J.A. Harvey, Evidence for the direct population of solid-state bands by non-bonding electron pairs in compounds of the type CsMII<sub>3</sub> (M II=Ge, Sn, Pb; X=Cl, Br, I), *J. Mater. Chem.* 5 (1995). <https://doi.org/10.1039/jm9950501813>.
- [122] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polák, E. Mihókova, S. Zazubovich, G.P. Pazzi, P. Fabeni, L. Salvini, R. Aceves, M. Barbosa-Flores, R.P. Salas, M. Gurioli, A. Scacco, Quantum size effect in the excitonic luminescence of CsPbX<sub>3</sub>-like quantum dots in CsX (X = Cl, Br) single crystal host, *J. Lumin.* 72–74 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00341-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00341-9).
- [123] J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, H. Zeng, Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX<sub>3</sub>), *Adv. Mater.* 27 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201502567>.
- [124] A.S. Ionkin, W.J. Marshall, B.M. Fish, Divalent germanium and tin compounds stabilized by sterically bulky P<sub>2</sub>O, P=O<sub>2</sub>O, P=S<sub>2</sub>O, and P=N<sub>2</sub>O ligands: Synthesis and first insights into catalytic application to polyurethane systems, *Organometallics.* 25 (2006). <https://doi.org/10.1021/om060355c>.
- [125] D. Weber, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> (x = 0–3), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 33 (1978). <https://doi.org/10.1515/znb-1978-0809>.
- [126] D. Weber, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb (II)-System mit kubischer Perowskitstruktur/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb (II)-System with Cubic Perovskite Structure, *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* 33 (1978).
- [127] Y.I. Dolzhenko, T. Inabe, Y. Maruyama, In Situ X-Ray Observation on the Intercalation of Weak Interaction Molecules into Perovskite-Type Layered Crystals (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> and (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub>, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 563–567. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.563>.
- [128] T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto, Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 11099–11107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.11099>.
- [129] J. Calabrese, N.L. Jones, R.L. Harlow, N. Herron, D.L. Thorn, Y. Wang, Preparation and Characterization of Layered Lead Halide Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991). <https://doi.org/10.1021/ja00006a076>.
- [130] S. Wang, A. Guloy, D.B. Mitzi, C.A. Feild, Synthesis and Characterization of [NH<sub>2</sub>C(I)=NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>MI<sub>5</sub> (M = Sn, Pb): Stereochemical Activity in Divalent Tin and Lead Halides Containing Single (110) Perovskite Sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995). <https://doi.org/10.1021/ja00124a012>.
- [131] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy, Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite sheets, *Science* (80-. ). 267 (1995). <https://doi.org/10.1126/science.267.5203.1473>.

- [132] D.B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, Organic-inorganic electronics, *IBM J. Res. Dev.* 45 (2001). <https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>.
- [133] D.B. Mitzi, Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Mater.* 13 (2001). <https://doi.org/10.1021/cm0101677>.
- [134] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors, *Science* (80-. ). 286 (1999). <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>.
- [135] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R.H. Friend, A.K. Cheetham, Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.
- [136] J.S. Manser, J.A. Christians, P. V. Kamat, Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites, *Chem. Rev.* 116 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>.
- [137] H. Zhu, A. Liu, Y.Y. Noh, Recent progress on metal halide perovskite field-effect transistors, *J. Inf. Disp.* 22 (2021). <https://doi.org/10.1080/15980316.2021.1957725>.
- [138] L. Dou, Y.M. Yang, J. You, Z. Hong, W.H. Chang, G. Li, Y. Yang, Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity, *Nat. Commun.* 5 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>.
- [139] S. Bai, P. Da, C. Li, Z. Wang, Z. Yuan, F. Fu, M. Kawecki, X. Liu, N. Sakai, J.T.W. Wang, S. Huettner, S. Buecheler, M. Fahlman, F. Gao, H.J. Snaith, Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives, *Nature*. 571 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1357-2>.
- [140] A. Liu, H. Zhu, S. Bai, Y. Reo, T. Zou, M.G. Kim, Y.Y. Noh, High-performance inorganic metal halide perovskite transistors, *Nat. Electron.* 5 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00712-2>.
- [141] Z. Xiao, Z. Song, Y. Yan, From Lead Halide Perovskites to Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives, *Adv. Mater.* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201803792>.
- [142] X. Jiang, Z. Zang, Y. Zhou, H. Li, Q. Wei, Z. Ning, Tin Halide Perovskite Solar Cells: An Emerging Thin-Film Photovoltaic Technology, *Accounts Mater. Res.* 2 (2021). <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00111>.
- [143] J. Xi, M.A. Loi, The Fascinating Properties of Tin-Alloyed Halide Perovskites, *ACS Energy Lett.* 6 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00289>.
- [144] Y. Zhou, I. Poli, D. Meggiolaro, F. De Angelis, A. Petrozza, Defect activity in metal halide perovskites with wide and narrow bandgap, *Nat. Rev. Mater.* 6 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00331-x>.
- [145] A. Liang, Y. Gao, R. Asadpour, Z. Wei, B. P. Finkenauer, L. Jin, J. Yang, K. Wang, K. Chen, P. Liao, C. Zhu, L. Huang, B. W. Boudouris, M. Ashraf Alam, L. Dou, Ligand-Driven Grain Engineering of High Mobility Two-Dimensional Perovskite Thin-Film Transistors, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 15215–

15223. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06337>.
- [146] Y. Gao, Z. Wei, P. Yoo, E. Shi, M. Zeller, C. Zhu, P. Liao, L. Dou, Highly Stable Lead-Free Perovskite Field-Effect Transistors Incorporating Linear  $\pi$ -Conjugated Organic Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 15577–15585. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06276>.
- [147] H. Zhu, A. Liu, K.I. Shim, J. Hong, J.W. Han, Y.Y. Noh, High-Performance and Reliable Lead-Free Layered-Perovskite Transistors, *Adv. Mater.* 32 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.202002717>.
- [148] X.J. She, C. Chen, G. Divitini, B. Zhao, Y. Li, J. Wang, J.F. Orri, L. Cui, W. Xu, J. Peng, S. Wang, A. Sadhanala, H. Siringhaus, A solvent-based surface cleaning and passivation technique for suppressing ionic defects in high-mobility perovskite field-effect transistors, *Nat. Electron.* 3 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41928-020-00486-5>.
- [149] X. Feng, Q. Guo, J. Xiu, Z. Ying, K.W. Ng, L. Huang, S. Wang, H. Pan, Z. Tang, Z. He, Close-loop recycling of perovskite solar cells through dissolution-recrystallization of perovskite by butylamine, *Cell Reports Phys. Sci.* 2 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100341>.
- [150] W. Ning, F. Gao, Structural and Functional Diversity in Lead-Free Halide Perovskite Materials, *Adv. Mater.* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201900326>.
- [151] A.E. Maughan, A.M. Ganose, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, Perspectives and Design Principles of Vacancy-Ordered Double Perovskite Halide Semiconductors, *Chem. Mater.* 31 (2019) 1184–1195. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05036>.
- [152] X.G. Zhao, D. Yang, J.C. Ren, Y. Sun, Z. Xiao, L. Zhang, Rational Design of Halide Double Perovskites for Optoelectronic Applications, *Joule.* 2 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.017>.
- [153] Y. Chu, Y. Hu, Z. Xiao, First-Principles Insights into the Stability Difference between ABX<sub>3</sub> Halide Perovskites and Their A<sub>2</sub>BX<sub>6</sub> Variants, *J. Phys. Chem. C.* 125 (2021) 9688–9694. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02312>.
- [154] Y. Zhao, K. Cruse, M. Abdelsamie, G. Ceder, C.M. Sutter-Fella, Synthetic approaches for thin-film halide double perovskites, *Matter.* 4 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.03.009>.
- [155] P.M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 53 (1997). <https://doi.org/10.1107/S0108768196010713>.
- [156] C.J. Howard, B.J. Kennedy, P.M. Woodward, Ordered double perovskites - A group-theoretical analysis, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 59 (2003). <https://doi.org/10.1107/S0108768103010073>.
- [157] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L.H. Wong, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, M. Sherburne, M. Asta, Computational Study of Halide

- Perovskite-Derived  $A_2BX_6$  Inorganic Compounds: Chemical Trends in Electronic Structure and Structural Stability, *Chem. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02013>.
- [158] I.D. Brown, The Crystal Structure of  $K_2TeBr_6$ , *Can. J. Chem.* 42 (1964).
- [159] J. Young, J.M. Rondinelli, Octahedral Rotation Preferences in Perovskite Iodides and Bromides, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00094>.
- [160] V.I. Sidey, O.V. Zubaka, I.P. Stercho, E.Y. Peresh, X-ray Rietveld structure refinement and bond-valence analysis of  $Cs_2TeI_6$ , *Chem. Met. Alloy.* 3 (2010) 108–114. <https://doi.org/10.30970/cma3.0127>.
- [161] W. Abriel, Crystal structure and phase transition of  $Rb_2TeI_6$ , *Mater. Res. Bull.* 17 (1982). [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90171-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90171-4).
- [162] S. Syoyama, K. Osaki, S. Kusanagi, X-ray study of the crystal structure of  $K_2TeI_6$  and the symmetry of the compounds of this series, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972). [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(72\)80107-7](https://doi.org/10.1016/0020-1650(72)80107-7).
- [163] G.P. O’Leary, R.G. Wheeler, Phase transitions and soft librational modes in cubic crystals, *Phys. Rev. B.* 1 (1970). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4409>.
- [164] D.F. Cooke, R.L. Armstrong, Investigation of the Rotary Lattice Mode in  $R_2PtCl_6$  Compounds. I. From Measurements of the  $^{35}Cl$  Nuclear Quadrupole Resonance Frequency, *Can. J. Phys.* 49 (1971) 2381–2388. <https://doi.org/10.1139/p71-287>.
- [165] R.L. Armstrong, K.R. Jeffrey, Quadrupolar Nuclear Spin–Lattice Relaxation in  $R_2MX_6$  Compounds, *Can. J. Phys.* 49 (1971) 49–53. <https://doi.org/10.1139/p71-007>.
- [166] R.L. Armstrong, D.F. Cooke, Investigation of the Rotary Lattice Mode in  $R_2PtCl_6$  Compounds. II. From a Study of the  $^{35}Cl$  Nuclear Quadrupolar Spin–Lattice Relaxation, *Can. J. Phys.* 49 (1971) 2389–2395. <https://doi.org/10.1139/p71-288>.
- [167] H.M. Van Driel, R.L. Armstrong, M.M. McEnnan, Soft-mode behavior near the 111-K displacive phase transition in  $K_2ReCl_6$ , *Phys. Rev. B.* 12 (1975). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.488>.
- [168] J.W. Lynn, H.H. Patterson, G. Shirane, R.G. Wheeler, Soft rotary mode and structural phase transitions in  $K_2ReCl_6$ , *Solid State Commun.* 27 (1978). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90192-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90192-8).
- [169] R.G.C. McElroy, R.L. Armstrong, Cubic to tetragonal phase transitions in  $(NH_4)_2PtBr_6$  and  $Rb_2PtI_6$ , *Phys. Rev. B.* 18 (1978). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.1352>.
- [170] H.H. Patterson, J.W. Lynn, Lattice-dynamics study of  $Cs_2SiF_6$  with application to the vibronic optical spectra of  $MnF_6^{2-}$  in  $Cs_2SiF_6$ , *Phys. Rev. B.* 19 (1979) 1213–1224. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.1213>.

- [171] V. Waschk, J. Pelzl, K.H. Höck, G. Eckold, Inelastic neutron scattering from transverse acoustic modes in K<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, *Solid State Commun.* 52 (1984). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90249-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90249-7).
- [172] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften.* 14 (1926). <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [173] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2016) 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- [174] K.D. Karlin, *Progress in Inorganic Chemistry*, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470166512>.
- [175] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 64 (2008). <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- [176] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nat. Photonics.* 8 (2014). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- [177] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- [178] C.J. Bartel, C. Sutton, B.R. Goldsmith, R. Ouyang, C.B. Musgrave, L.M. Ghiringhelli, M. Scheffler, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Sci. Adv.* 5 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>.
- [179] H.J. Snaith, Present status and future prospects of perovskite photovoltaics, *Nat. Mater.* 17 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0071-z>.
- [180] K.X. Steirer, P. Schulz, G. Teeter, V. Stevanovic, M. Yang, K. Zhu, J.J. Berry, Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite, *ACS Energy Lett.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00196>.
- [181] W. Tress, Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit – Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201602358>.
- [182] T.S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H.J. Bolink, L.J.A. Koster, Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions, *ACS Energy Lett.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00236>.
- [183] M. V. Kovalenko, L. Protesescu, M.I. Bodnarchuk, Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals, *Science* (80-.). 358 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>.
- [184] A. Buin, P. Pietsch, J. Xu, O. Voznyy, A.H. Ip, R. Comin, E.H. Sargent, Materials processing routes to trap-free halide perovskites, *Nano Lett.* 14

- (2014). <https://doi.org/10.1021/nl502612m>.
- [185] Y. Kanemitsu, Luminescence spectroscopy of lead-halide perovskites: materials properties and application as photovoltaic devices, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TC00669A>.
- [186] T. Kirchartz, U. Rau, Decreasing Radiative Recombination Coefficients via an Indirect Band Gap in Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00236>.
- [187] J.-E. Moser, Slow recombination unveiled, *Nat. Mater.* 16 (2017). <https://doi.org/10.1038/nmat4796>.
- [188] T. Wang, B. Daiber, J.M. Frost, S.A. Mann, E.C. Garnett, A. Walsh, B. Ehrler, Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017). <https://doi.org/10.1039/c6ee03474h>.
- [189] G. Bihlmayer, O. Rader, R. Winkler, Focus on the Rashba effect, *New J. Phys.* 17 (2015). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/050202>.
- [190] K. Frohna, T. Deshpande, J. Harter, W. Peng, B.A. Barker, J.B. Neaton, S.G. Louie, O.M. Bakr, D. Hsieh, M. Bernardi, Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals, *Nat. Commun.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04212-w>.
- [191] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites, *Nat. Phys.* 11 (2015). <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
- [192] Y. Yan, M. Yang, S. Choi, K. Zhu, J.M. Luther, Y. Yang, M.C. Beard, Low surface recombination velocity in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystal, *Nat. Commun.* 6 (2015).
- [193] Y. Chen, J. Peng, D. Su, X. Chen, Z. Liang, Efficient and balanced charge transport revealed in planar perovskite solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00077>.
- [194] L.M. Herz, Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits, *ACS Energy Lett.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00276>.
- [195] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, Electron-hole diffusion lengths > 175  $\mu\text{m}$  in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals, *Science* (80-. ). 347 (2015) 967–970. <https://doi.org/10.1126/science.aaa5760>.
- [196] Z. Xiao, Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, Y. Bai, Y. Deng, Q. Dong, M. Hu, C. Bi, J. Huang, Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 101 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.002>.
- [197] N.N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y.-B. Cheng, U. Bach, Perovskite



- Tandem Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602761. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602761>.
- [198] Y. Liu, S. Akin, L. Pan, R. Uchida, N. Arora, J. V. Milić, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A.R. Uhl, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Ibrahim Dar, M. Grätzel, Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%, *Sci. Adv.* 5 (2019). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2543>.
- [199] N. Kitazawa, Y. Watanabe, Y. Nakamura, Optical properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = halogen) and their mixed-halide crystals, *J. Mater. Sci.* 37 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1016584519829>.
- [200] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, T. Ma, S. Hayase,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnxPb}(1-x)\text{I}_3$  perovskite solar cells covering up to 1060 nm, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz5002117>.
- [201] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells, *Nano Lett.* 13 (2013). <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- [202] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
- [203] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herz, H.J. Snaith, Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ee01076k>.
- [204] H.F. Zarick, N. Soetan, W.R. Erwin, R. Bardhan, Mixed halide hybrid perovskites: A paradigm shift in photovoltaics, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018). <https://doi.org/10.1039/c7ta09122b>.
- [205] C.H. Ng, H.N. Lim, S. Hayase, Z. Zainal, N.M. Huang, Photovoltaic performances of mono- and mixed-halide structures for perovskite solar cell: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.030>.
- [206] Q. Wali, N.K. Elumalai, Y. Iqbal, A. Uddin, R. Jose, Tandem perovskite solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 84 (2018) 89–110. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.005>.
- [207] M. Anaya, G. Lozano, M.E. Calvo, H. Míguez,  $\text{ABX}_3$  Perovskites for Tandem Solar Cells, *Joule.* 1 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.017>.
- [208] J.P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, Promises and challenges of perovskite solar cells, *Science* (80-. ). 358 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>.

- [209] J. Kim, S.H. Lee, J.H. Lee, K.H. Hong, The role of intrinsic defects in methylammonium lead iodide perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz500370k>.
- [210] W.J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4864778>.
- [211] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science* (80-. ). 354 (2016). <https://doi.org/10.1126/science.aah5557>.
- [212] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, H.J. Snaith, Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 4 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3885>.
- [213] S.S. Shin, E.J. Yeom, W.S. Yang, S. Hur, M.G. Kim, J. Im, J. Seo, J.H. Noh, S. Il Seok, Colloidally prepared La-doped BaSnO<sub>3</sub> electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells, *Science* (80-. ). 356 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aam6620>.
- [214] B. Roose, J.P.C. Baena, K.C. Gödel, M. Graetzel, A. Hagfeldt, U. Steiner, A. Abate, Mesoporous SnO<sub>2</sub> electron selective contact enables UV-stable perovskite solar cells, *Nano Energy.* 30 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.055>.
- [215] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 147 (2016) 255–275. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.025>.
- [216] K.A. Bush, A.F. Palmstrom, Z.J. Yu, M. Boccard, R. Cheacharoen, J.P. Mailoa, D.P. McMeekin, R.L.Z. Hoyer, C.D. Bailie, T. Leijtens, I.M. Peters, M.C. Minichetti, N. Rolston, R. Prasanna, S. Sofia, D. Harwood, W. Ma, F. Moghadam, H.J. Snaith, T. Buonassisi, Z.C. Holman, S.F. Bent, M.D. McGehee, 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability, *Nat. Energy.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.9>.
- [217] F. Bella, G. Griffini, J.P. Correa-Baena, G. Saracco, M. Grätzel, A. Hagfeldt, S. Turri, C. Gerbaldi, Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers, *Science* (80-. ). 354 (2016). <https://doi.org/10.1126/science.aah4046>.
- [218] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [219] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* 384 (1926). <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>.
- [220] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen



- Mehrkörperproblems, Zeitschrift Für Phys. 61 (1930).  
<https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [221] W. Kohn, Nobel lecture: Electronic structure of matter - Wave functions and density functional, Rev. Mod. Phys. 71 (1999).  
<https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>.
- [222] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927). <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [223] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928). <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [224] J.C. Slater, The theory of complex spectra, Phys. Rev. 34 (1929).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- [225] P.O. Löwdin, Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction, Phys. Rev. 97 (1955). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1474>.
- [226] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [227] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [228] J.P. Perdew, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, in: 2003. <https://doi.org/10.1063/1.1390175>.
- [229] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [230] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102 (2009).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [231] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [232] U. Von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I, J. Phys. C Solid State Phys. 5 (1972).  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.
- [233] A.K. Rajagopal, J. Callaway, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B. 7 (1973). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.1912>.
- [234] L. Kaban, Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires, (2010).  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00467811%0Ahttps://tel.archives->

- ouvertes.fr/tel-00467811/document.
- [235] J.P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B.* 33 (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- [236] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A.* 38 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [237] D.J. Singh, Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205102>.
- [238] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>.
- [239] F. Tran, P. Blaha, Importance of the Kinetic Energy Density for Band Gap Calculations in Solids with Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A.* 121 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b02882>.
- [240] P. Borlido, T. Aull, A.W. Huran, F. Tran, M.A.L. Marques, S. Botti, Large-Scale Benchmark of Exchange-Correlation Functionals for the Determination of Electronic Band Gaps of Solids, *J. Chem. Theory Comput.* 15 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00322>.
- [241] A.D. Becke, M.R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, *Phys. Rev. A.* 39 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>.
- [242] A. V. Krukau, G.E. Scuseria, J.P. Perdew, A. Savin, Hybrid functionals with local range separation, *J. Chem. Phys.* 129 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2978377>.
- [243] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Improving the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 155109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109>.
- [244] R.A. Jishi, O.B. Ta, A.A. Sharif, Modeling of lead halide perovskites for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp5050145>.
- [245] B. Traoré, G. Boudier, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte, C. Katan, F. Tran, M. Kepenekian, Efficient and accurate calculation of band gaps of halide perovskites with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential, *Phys. Rev. B.* 99 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035139>.
- [246] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.* 51 (1937). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [247] A.W. Leissa, The historical bases of the Rayleigh and Ritz methods, *J. Sound Vib.* 287 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2004.12.021>.

- [248] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [249] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys. Rev. B.* 43 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6388>.
- [250] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3).
- [251] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134>.
- [252] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, K. Schwarz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties: Wien2K User's Guide, Techn. Univ. Wien. (2008).
- [253] K. Schwarz, P. Blaha, Description of an LAPW DF Program (WIEN95), in: 1996. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-61478-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61478-1_9).
- [254] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the nuclear quadrupole moment of  $^{57}\text{Fe}$ , *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3545>.
- [255] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , *Phys. Rev. B.* 42 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2051>.
- [256] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *Am. Mineral.* 81 (1996). <https://doi.org/10.2138/am-1996-5-602>.
- [257] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of  $\text{Mo}(110)$ , *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1387>.
- [258] X.G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, The hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>.
- [259] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch-Draxl, Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN, *Comput. Phys. Commun.* 94 (1996). [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00139-5](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00139-5).
- [260] J.P. Desclaux, Hartree Fock Slater self consistent field calculations, *Comput. Phys. Commun.* 1 (1970). [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(70\)90008-1](https://doi.org/10.1016/0010-4655(70)90008-1).
- [261] J.P. Desclaux, A multiconfiguration relativistic DIRAC-FOCK program, *Comput. Phys. Commun.* 9 (1975). [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(75\)90054-5](https://doi.org/10.1016/0010-4655(75)90054-5).

- [262] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 49 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>.
- [263] G. Sozzi, F. Troni, R. Menozzi, Numerical analysis of the effect of grain size and defects on the performance of CIGS solar cells, in: 2010 Int. Conf. Compd. Semicond. Manuf. Technol. CS MANTECH 2010, 2010.
- [264] G. Sozzi, F. Troni, R. Menozzi, On the combined effects of window/buffer and buffer/absorber conduction-band offsets, buffer thickness and doping on thin-film solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 121 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.10.037>.
- [265] G. Sozzi, S. DI Napoli, M. Enna, R. Menozzi, Di. Hariskos, W. Witte, Numerical simulation of CIGS solar cells with Zn(O,S) or (Cd,Zn)S buffers and (Zn,Mg)O as high-resistive layer, in: Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf., 2019. <https://doi.org/10.1109/PVSC40753.2019.8980882>.
- [266] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, A.N. Tiwari, Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films, *Nat. Mater.* 10 (2011). <https://doi.org/10.1038/nmat3122>.
- [267] T.M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, M. Powalla, Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free, *IEEE J. Photovoltaics.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2458039>.
- [268] T.M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Menner, R. Wuerz, M. Powalla, High-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *Thin Solid Films.* 633 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.021>.
- [269] F. Pianezzi, P. Reinhard, A. Chirilă, B. Bissig, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4cp00614c>.
- [270] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films.* 361 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00825-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1).
- [271] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, P. Nollet, Modeling thin-film PV devices, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12 (2004). <https://doi.org/10.1002/pip.524>.
- [272] D.L. Scharfetter, H.K. Gummel, Large-Signal Analysis of a Silicon Read Diode Oscillator, *IEEE Trans. Electron Devices.* 16 (1969). <https://doi.org/10.1109/T-ED.1969.16566>.
- [273] H.K. Gummel, A Self-Consistent Iterative Scheme for One-Dimensional Steady State Transistor Calculations, *IEEE Trans. Electron Devices.* 11 (1964). <https://doi.org/10.1109/T-ED.1964.15364>.

- [274] M. Boumaour, S. Sali, S. Kermadi, L. Zougar, A. Bahfir, Z. Chaieb, High efficiency silicon solar cells with back ZnTe layer hosting IPV effect: a numerical case study, *J. Taibah Univ. Sci.* 13 (2019). <https://doi.org/10.1080/16583655.2019.1623476>.
- [275] C.S. Smith, Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon, *Phys. Rev.* 94 (1954) 42–49. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.42>.
- [276] A. Llordés, A. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, X. Obradors, Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors, *Nat. Mater.* 11 (2012) 329–336. <https://doi.org/10.1038/nmat3247>.
- [277] K. Lin, J. Xing, L.N. Quan, F.P.G. de Arquer, X. Gong, J. Lu, L. Xie, W. Zhao, D. Zhang, C. Yan, W. Li, X. Liu, Y. Lu, J. Kirman, E.H. Sargent, Q. Xiong, Z. Wei, Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent., *Nature.* 562 (2018) 245–248. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>.
- [278] J. Feng, C. Gong, H. Gao, W. Wen, Y. Gong, X. Jiang, B. Zhang, Y. Wu, Y. Wu, H. Fu, L. Jiang, X. Zhang, Single-crystalline layered metal-halide perovskite nanowires for ultrasensitive photodetectors, *Nat. Electron.* 1 (2018) 404–410. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0101-5>.
- [279] X. Lü, Y. Wang, C.C. Stoumpos, Q. Hu, X. Guo, H. Chen, L. Yang, J.S. Smith, W. Yang, Y. Zhao, H. Xu, M.G. Kanatzidis, Q. Jia, Enhanced Structural Stability and Photo Responsiveness of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Perovskite via Pressure-Induced Amorphization and Recrystallization, *Adv. Mater.* 28 (2016) 8663–8668. <https://doi.org/10.1002/adma.201600771>.
- [280] G. Liu, L. Kong, J. Gong, W. Yang, H. Mao, Q. Hu, Z. Liu, R.D. Schaller, D. Zhang, T. Xu, Pressure-Induced Bandgap Optimization in Lead-Based Perovskites with Prolonged Carrier Lifetime and Ambient Retainability, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1604208. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604208>.
- [281] Y. Wang, X. Lü, W. Yang, T. Wen, L. Yang, X. Ren, L. Wang, Z. Lin, Y. Zhao, Pressure-Induced Phase Transformation, Reversible Amorphization, and Anomalous Visible Light Response in Organolead Bromide Perovskite, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11144–11149. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06346>.
- [282] B. Chen, T. Li, Q. Dong, E. Mosconi, J. Song, Z. Chen, Y. Deng, Y. Liu, S. Ducharme, A. Gruverman, F. De Angelis, J. Huang, Large electrostrictive response in lead halide perovskites, *Nat. Mater.* 17 (2018) 1020–1026. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0170-x>.
- [283] J. Zhao, Y. Deng, H. Wei, X. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, J.E. Shield, J. Huang, Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells., *Sci. Adv.* 3 (2017) eaao5616. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao5616>.
- [284] Y. Chen, Y. Lei, Y. Li, Y. Yu, J. Cai, M.-H. Chiu, R. Rao, Y. Gu, C. Wang, W.

- Choi, H. Hu, C. Wang, Y. Li, J. Song, J. Zhang, B. Qi, M. Lin, Z. Zhang, A.E. Islam, B. Maruyama, S. Dayeh, L.-J. Li, K. Yang, Y.-H. Lo, S. Xu, Strain engineering and epitaxial stabilization of halide perovskites., *Nature*. 577 (2020) 209–215. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1868-x>.
- [285] C. Zhu, X. Niu, Y. Fu, N. Li, C. Hu, Y. Chen, X. He, G. Na, P. Liu, H. Zai, Y. Ge, Y. Lu, X. Ke, Y. Bai, S. Yang, P. Chen, Y. Li, M. Sui, L. Zhang, H. Zhou, Q. Chen, Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics, *Nat. Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08507-4>.
- [286] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0).
- [287] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (TU Wien, Austria, 2001), Isbn 3-9501031-1-2. 2 (2001).
- [288] Z. Wu, R.E. Cohen, A More Accurate Generalized Gradient Approximation for Solids, *Phys. Rev. B.* 73 (2005) 235116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [289] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- [290] X. Qiu, B. Cao, S. Yuan, X. Chen, Z. Qiu, Y. Jiang, Q. Ye, H. Wang, H. Zeng, J. Liu, M.G. Kanatzidis, From unstable CsSnI<sub>3</sub> to air-stable Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>: A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 159 (2017) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.022>.
- [291] Z. Xiao, H. Lei, X. Zhang, Y. Zhou, H. Hosono, T. Kamiya, Ligand-Hole in SnI<sub>6</sub> Unit and Origin of Band Gap in Photovoltaic Perovskite Variant Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 88 (2015) 1250–1255. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20150110>.
- [292] H.M. Huang, Z.Y. Jiang, S.J. Luo, First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I), *Chinese Phys. B.* 26 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/9/096301>.
- [293] A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, A.G. Kontos, C.C. Stoumpos, D. Perganti, E. Siranidi, V. Raptis, K. Trohidou, V. Psycharis, M.G. Kanatzidis, P. Falaras, Optical-Vibrational Properties of the Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02175>.
- [294] G. V. Vajenine, R. Hoffmann, Magic Electron Counts for Networks of Condensed Clusters: Vertex-Sharing Aluminum Octahedra, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4200–4208. <https://doi.org/10.1021/ja974132c>.
- [295] Y. Sun, S.E. Thompson, T. Nishida, *Strain Effect in Semiconductors*, Springer



- US, Boston, MA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0552-9>.
- [296] J.M. Guerra, C. Mahr, M. Giar, M. Czerner, C. Heiliger, Ab initio calculations of electronic band structure and effective-mass parameters of thermoelectric  $Mg_2X_{1-x}Y_x$  (X, Y=Si, Ge, or Sn) pseudobinary alloys, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.104605>.
- [297] T. V. Vu, V.T.T. Vi, H. V. Phuc, A.I. Kartamyshev, N.N. Hieu, Oxygenation of Janus group III monochalcogenides: First-principles insights into  $GaInX O$  (X= S, Se, Te) monolayers, *Phys. Rev. B.* 104 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.115410>.
- [298] M. Rasukkannu, D. Velauthapillai, P. Vajeeston, A first-principle study of the electronic, mechanical and optical properties of inorganic perovskite  $Cs_2SnI_6$  for intermediate-band solar cells, *Mater. Lett.* 218 (2018) 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.034>.
- [299] P. Jiang, H.-Z. Zheng, *The Physics of Semiconductors*, in: *Phys. Semicond., WORLD SCIENTIFIC*, 1993: pp. 1–2151. <https://doi.org/10.1142/9789814536738>.
- [300] Y.-Q. Zhao, B. Liu, Z.-L. Yu, D. Cao, M.-Q. Cai, Tuning Charge Carrier Types, Superior Mobility and Absorption in Lead-free Perovskite  $CH_3NH_3GeI_3$ : Theoretical Study, *Electrochim. Acta.* 247 (2017) 891–898. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.154>.
- [301] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, Impact of charge transport on current–voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6951. <https://doi.org/10.1038/ncomms7951>.
- [302] S. Shoaee, M. Stolterfoht, D. Neher, The Role of Mobility on Charge Generation, Recombination, and Extraction in Polymer-Based Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703355. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703355>.
- [303] Y.S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, P. Blaha, Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205212>.
- [304] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>.
- [305] F. Wooten, Optical properties measurement techniques solar energy materials special issue, *Sol. Energy Mater.* 18 (1989) 231. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(89\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0165-1633(89)90057-9).
- [306] M. O'Donnell, E.T. Jaynes, J.G. Miller, Kramers-kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity, *J. Acoust. Soc. Am.* 69 (1981). <https://doi.org/10.1121/1.385566>.

- [307] L.M. Fraas, J.E. Avery, J. Martin, V.S. Sundaram, G. Girard, V.T. Dinh, T.M. Davenport, J.W. Yerkes, M.J. O'neill, Over 35-Percent Efficient GaAs/GaSb Tandem Solar Cells, *IEEE Trans. Electron Devices*. 37 (1990). <https://doi.org/10.1109/16.46381>.
- [308] J.M. Olsen, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler, A 21.8% GaInP/sub 2//GaAs tandem solar cell, in: 2003. <https://doi.org/10.1109/pvsc.1988.105809>.
- [309] A. Fox, A. Fox, *Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*, Oxford Master Ser. (2001).
- [310] M. Samiee, S. Konduri, B. Ganapathy, R. Kottokkaran, H.A. Abbas, A. Kitahara, P. Joshi, L. Zhang, M. Noack, V. Dalal, Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4897329>.
- [311] U. Mandadapu, Simulation and Analysis of Lead based Perovskite Solar Cell using SCAPS-1D, *Indian J. Sci. Technol.* 10 (2017). <https://doi.org/10.17485/ijst/2017/v11i10/110721>.
- [312] M.S.S. Basyoni, M.M. Salah, M. Mousa, A. Shaker, A. Zekry, M. Abouelatta, M.T. Alshammari, K.A. Al-Dhlan, C. Gontrand, On the Investigation of Interface Defects of Solar Cells: Lead-Based vs Lead-Free Perovskite, *IEEE Access*. 9 (2021) 130221–130232. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3114383>.
- [313] P. Srivastava, S. Rai, D.K. Dwivedi, Theoretical study of perovskite solar cell for enhancement of device performance using SCAPS-1D Theoretical study of perovskite solar cell for enhancement of device performance using SCAPS-1D, (2022). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac9dc5>.
- [314] D. Pal, A Comprehensive Analysis of Eco-Friendly Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> Based Tin Halide Perovskite Solar Cell through Device Modeling , *Adv. Theory Simulations*. 2200856 (2023) 2200856. <https://doi.org/10.1002/adts.202200856>.
- [315] A.E. Maughan, A. M. Ganose, M. A. Almaker, D. O. Scanlon, J. R. Neilson, Tolerance Factor and Cooperative Tilting Effects in Vacancy-Ordered Double Perovskite Halides, *Chem. Mater.* 30 (2018) 3909–3919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01549>.
- [316] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. van Swaaij, M. Zeman, *Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems*, 2016.
- [317] R. Singh, S. Sandhu, J.J. Lee, Elucidating the effect of shunt losses on the performance of mesoporous perovskite solar cells, *Sol. Energy*. 193 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.10.018>.
- [318] L. Cojocaru, S. Uchida, P.V.V. Jayaweera, H. Kaneko, J. Nakazaki, T. Kubo, H. Segawa, Origin of the hysteresis in I-V curves for planar structure perovskite solar cells rationalized with a surface boundary-induced capacitance model, *Chem. Lett.* 44 (2015). <https://doi.org/10.1246/cl.150933>.



- [319] Z. Bi, S. Zhang, M. Thandapani, Y. Zhu, Y. Zheng, N.Q. Liem, X. Xiao, G. Xu, A. Guerrero, X. Xu, High Shunt Resistance SnO<sub>2</sub>-PbO Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells Used in Low Lighting Applications, *Adv. Sustain. Syst.* 5 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100120>.
- [320] M.T. Hörantner, P.K. Nayak, S. Mukhopadhyay, K. Wojciechowski, C. Beck, D. McMeekin, B. Kamino, G.E. Eperon, H.J. Snaith, Shunt-Blocking Layers for Semitransparent Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces.* 3 (2016). <https://doi.org/10.1002/admi.201500837>.
- [321] T. Singh, S. Öz, A. Sasinska, R. Frohnhoven, S. Mathur, T. Miyasaka, Sulfate-Assisted Interfacial Engineering for High Yield and Efficiency of Triple Cation Perovskite Solar Cells with Alkali-Doped TiO<sub>2</sub> Electron-Transporting Layers, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018). <https://doi.org/10.1002/adfm.201706287>.
- [322] W. Ming, S. Chen, M.H. Du, Chemical instability leads to unusual chemical-potential-independent defect formation and diffusion in perovskite solar cell material CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ta07492h>.
- [323] S.P. Dunfield, L. Bliss, F. Zhang, J.M. Luther, K. Zhu, M.F.A.M. van Hest, M.O. Reese, J.J. Berry, From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201904054>.
- [324] J.M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. De Angelis, Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ee01265a>.
- [325] D. Kumar, S. Porwal, T. Singh, Role of defects in organic–inorganic metal halide perovskite: detection and remediation for solar cell applications, *Emergent Mater.* 5 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00294-3>.
- [326] S. Porwal, M. Paul, S. Mishra, T. Singh, Investigation of Defects in Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> - Based Double Perovskite Solar Cells Via Investigation of Defects in Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> -Based Double Perovskite Solar Cells Via SCAPS-1D, (2022). <https://doi.org/10.1002/adts.202200207>.
- [327] O.J. Sandberg, J. Kurpiers, M. Stolterfoht, D. Neher, P. Meredith, S. Shoaee, A. Armin, On the Question of the Need for a Built-In Potential in Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces.* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/admi.202000041>.
- [328] A. Bag, R. Radhakrishnan, R. Nekovei, R. Jeyakumar, Effect of absorber layer, hole transport layer thicknesses, and its doping density on the performance of perovskite solar cells by device simulation, *Sol. Energy.* 196 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.014>.
- [329] J. Hossain, M.M.A. Moon, B.K. Mondal, M.A. Halim, Design guidelines for a highly efficient high-purity germanium (HPGe)-based double-heterojunction solar cell, *Opt. Laser Technol.* 143 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107306>.


- [330] M.M.A. Moon, M.H. Ali, M.F. Rahman, J. Hossain, A.B.M. Ismail, Design and Simulation of FeSi<sub>2</sub>-Based Novel Heterojunction Solar Cells for Harnessing Visible and Near-Infrared Light, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 217 (2020). <https://doi.org/10.1002/pssa.201900921>.
- [331] S.R. Kodigala, Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells, 2010.
- [332] Y. Jiang, H. Zhang, X. Qiu, B. Cao, The air and thermal stabilities of lead-free perovskite variant Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> powder, *Mater. Lett.* 199 (2017) 50–52. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.046>.
- [333] B. Rezini, T. Seddik, R. Mouacher, T. V. Vu, M. Batouche, O.Y. Khyzhun, Strain effects on electronic, optical properties and carriers mobility of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> vacancy-ordered double perovskite: A promising photovoltaic material, *Int. J. Quantum Chem.* 122 (2022). <https://doi.org/10.1002/qua.26977>.
- [334] F.A. Rohrman, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Mott, N. F.; Jones, H.), *J. Chem. Educ.* 14 (1937). <https://doi.org/10.1021/ed014p99>.
- [335] H.S. Jung, N.G. Park, Perovskite solar cells: From materials to devices, *Small.* 11 (2015). <https://doi.org/10.1002/sml.201402767>.
- [336] G. Yuan, S. Huang, J. Niu, S. Qin, X. Wu, H. Ding, A. Lu, Compressibility of Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Solid State Commun.* 275 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.03.014>.
- [337] P. Pulay, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory (Reprinted from *Molecular Physics*, vol 17, pg 197-204, 1969), *Mol. Phys.* 17 (1969).
- [338] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift Für Phys.* 5 (1921). <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [339] A. Mancini, P. Quadrelli, C. Milanese, M. Patrini, G. Guizzetti, L. Malavasi, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Sn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Br<sub>3</sub> Hybrid Perovskite Solid Solution: Synthesis, Structure, and Optical Properties, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 8893–8895. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01843>.
- [340] D.B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, Design, structure, and optical properties of organic-inorganic perovskites containing an oligothiophene chromophore, *Inorg. Chem.* 38 (1999). <https://doi.org/10.1021/ic991048k>.
- [341] A. E. Maughan, J. A. Kurzman, J. R. Neilson, Hybrid Inorganic–Organic Materials with an Optoelectronically Active Aromatic Cation: (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> and C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>PbI<sub>3</sub>, *Inorg. Chem.* 54 (2014) 370–378. <https://doi.org/10.1021/ic5025795>.
- [342] X. Yang, Y. Wang, J. Jiang, M. Li, Z. Tang, H. Cai, F. Zhang, X. Wu, Composition effects on structure and optical properties in double perovskite derivatives semiconductors Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0–6), *APL Mater.* 8 (2020) 021102. <https://doi.org/10.1063/1.5133151>.
- [343] G. Yuan, S. Huang, S. Qin, X. Wu, H. Ding, A. Lu, Structural, Optical, and Thermal Properties of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> Mixed Perovskite Solid Solutions, *Eur. J.*

- Inorg. Chem. 2019 (2019) 2524–2529. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900120>.
- [344] M. Rasukkannu, D. Velauthapillai, P. Vajeeston, A first-principle study of the electronic, mechanical and optical properties of inorganic perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> for intermediate-band solar cells, *Mater. Lett.* 218 (2018) 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.034>.
- [345] U.G. Jong, C.J. Yu, J.S. Ri, N.H. Kim, G.C. Ri, Influence of halide composition on the structural, electronic, and optical properties of mixed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> perovskites calculated using the virtual crystal approximation method, *Phys. Rev. B.* 94 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125139>.
- [346] U.G. Jong, C.J. Yu, Y.M. Jang, G.C. Ri, S.N. Hong, Y.H. Pae, Revealing the stability and efficiency enhancement in mixed halide perovskites MAPb(I<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub> with ab initio calculations, *J. Power Sources.* 350 (2017) 65–72. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.03.038>.
- [347] M.A. Green, Multiple band and impurity photovoltaic solar cells: General theory and comparison to tandem cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 9 (2001). <https://doi.org/10.1002/pip.368>.
- [348] A. Imran, J. Jiang, D. Eric, M.N. Zahid, M. Yousaf, Z.H. Shah, Optical properties of InAs/GaAs quantum dot superlattice structures, *Results Phys.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.016>.
- [349] P.T. Landsberg, H. Nussbaumer, G. Willeke, Band-band impact ionization and solar cell efficiency, *J. Appl. Phys.* 74 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.354886>.
- [350] H. Ben Abdallah, W. Ouerghui, Spin–orbit coupling effect on electronic, linear and nonlinear optical properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and the ternary bismuth sulfide Bi<sub>2</sub>S<sub>2.75</sub>Se<sub>0.25</sub>: Ab-initio calculations, *Opt. Quantum Electron.* 54 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03411-y>.
- [351] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials, *Phys. Rev. B.* 3 (1971). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>.
- [352] M. DiDomenico, S.H. Wemple, Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects, *J. Appl. Phys.* 40 (1969). <https://doi.org/10.1063/1.1657458>.
- [353] M.A. Butler, D.S. Ginley, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978). <https://doi.org/10.1149/1.2131419>.
- [354] A.N. Corpus-Mendoza, P.M. Moreno-Romero, H. Hu, Evaluation of Mulliken Electronegativity on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite as a Thought-Provoking Activity, *J. Chem. Educ.* 96 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00717>.
- [355] G. Tang, P. Ghosez, J. Hong, Band-edge orbital engineering of perovskite

- semiconductors for optoelectronic applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03816>.
- [356] L. Huang, D. Zhang, S. Bu, R. Peng, Q. Wei, Z. Ge, Synergistic Interface Energy Band Alignment Optimization and Defect Passivation toward Efficient and Simple-Structured Perovskite Solar Cell, *Adv. Sci.* 7 (2020).  
<https://doi.org/10.1002/advs.201902656>.
- [357] Y. Raoui, H. Ez-Zahraouy, S. Kazim, S. Ahmad, Energy level engineering of charge selective contact and halide perovskite by modulating band offset: Mechanistic insights, *J. Energy Chem.* 54 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.030>.

## RESEARCH ARTICLE

# Strain effects on electronic, optical properties and carriers mobility of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> vacancy-ordered double perovskite: A promising photovoltaic material

Billel Rezini<sup>1</sup> | Taieb Seddik<sup>1</sup> | Readh Mouacher<sup>1</sup> | Tuan V. Vu<sup>2</sup>  | Mohammed Batouche<sup>1</sup> | Oleg Y. Khyzhun<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M), Mascara University, Mascara, Algeria

<sup>2</sup>Faculty of Mechanical - Electrical and Computer Engineering, School of Engineering and Technology, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

## Correspondence

Taieb Seddik, Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M), Mascara University, Mascara, Algeria.

Email: [seddik.taib@univ-mascara.dz](mailto:seddik.taib@univ-mascara.dz) and [seddik\\_t@yahoo.fr](mailto:sedik_t@yahoo.fr)

Tuan V. Vu, Faculty of Mechanical - Electrical and Computer Engineering, School of Engineering and Technology, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Vietnam.  
Email: [tuan.vu@vlu.edu.vn](mailto:tuan.vu@vlu.edu.vn)

## Abstract

Perovskite halides have attracted substantial attention as materials for solar cell applications because of their fascinating optoelectronic and photovoltaic properties. We report the results of the first-principles calculations of the strain effects on electronic and optical properties and carrier mobility of vacancy-ordered Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> double perovskite. The calculated band gap energy of unstrained Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> is about 1.257 eV when using the Tran-Blaha modified Becke Johnson (mBJ) exchange potential, which is in good agreement with experimental measurements. Under the applied strains, the energy band gap value increases up to 1.316 eV for −4% compressive strain and decreases to 1.211 eV for 4% tensile strain. This effect is mainly due to the fact that the conduction band minimum shifts under compressive and tensile strains. Based on carrier mobility calculations, we notice that under tensile strain the hole and electron carrier mobility diminish, whereas the carrier mobility increases by 16.3% for electrons and by 9.1% for holes under −4% compressive strain. Moreover, data of the calculated optical constants indicate that applied strains can affect the optical properties of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> perovskite.

## 1 | INTRODUCTION

Over the last few years, there has been a growing interest in developing and designing metal halide perovskite solar cell materials because of their impressive optoelectronic and photovoltaic properties. Among them, lead-based halide perovskites, with a general formula ABX<sub>3</sub>, have recently reached an efficiency of about 25.2% [1]. This high efficiency is attributed to the tunable energy band gaps, high optical absorption coefficients, low exciton binding energy, big carrier diffusion lengths, and long carrier lifetimes of the lead-bearing ABX<sub>3</sub> perovskites [2–6]. However, the instability of these materials [7–9] and toxicity of lead (Pb) is undesirable properties. With the aim of overcoming these undesirable properties, scientists have made a lot of attempts to find alternatives for substitution of lead, in particular using replacement of this toxic chemical element by more eco-friendly tin and germanium. Nevertheless, the maximum process cycle efficiency (PCE) of approximately 13% was reported in reference 10 for Sn-based perovskites that is lower than those of Pb-based perovskites, even if they possess suitable band gaps and high absorption coefficients [11–14].

Recently, halides with a general formula A<sub>2</sub>BX<sub>6</sub> have attracted much attention as new alternative candidates for substituting lead-bearing ABX<sub>3</sub> perovskites [15–25]. In these perovskite derivatives, the B atoms are positioned at the centers of the [BX<sub>6</sub>]<sup>−2</sup> octahedra and the half of the B-sites are unoccupied; therefore, the [BX<sub>6</sub>]<sup>−2</sup> octahedra are isolated in these compounds [26]. Among these perovskite derivatives, the Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> compound attracts a special attention due to its high stability at normal conditions and the Sn<sup>+4</sup> oxidation state, instead of the Sn<sup>+2</sup> state detected in the case of the CsSnI<sub>3</sub> compound [27]. This ordered-vacancy double perovskite reveals the direct band gap ranging from 1.25 eV to

1.6 eV and high absorption coefficient; therefore, the  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound is considered a potential candidate for light absorber materials to be used in photovoltaic devices [28–32]. Solar cells using  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  as a photo-absorber material provide the PCE of about 2% [30]. However, the doping of this compound with Br improves the photovoltaic properties of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  allowing to reach the PCE of about 5.2% [27]. On the other hand, the application of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  as a hole transporting material (HTM) for Z907 film dye-sensitized solar cells reveals the PCE of 4.23% and it enhances up to 7.8% when using  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  HTM mixed with N719 and YD2-o-C8 and RLC5 dyes [33].

Motivated by the growing development of solar cells based on  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  and the need for better analysis and understanding the electronic, transport, and optical properties of this compound, we aim in the present work to provide the systematic study of these properties under compressive and tensile strains. It was established previously that mobility, effective mass and the optical absorption coefficient can be controlled through the application of external strains [34–37]. In addition, by applying 2.4% compressive strain, Chen et al. [38] reached more than 360-day phase stability as compared to the meta-stable strain-free  $\alpha\text{-FAPbI}_3$ . Furthermore, Chen et al. [38] achieved the energy band gap reduction of the latter compound and its carrier mobility increment. For this purpose, in the present work, based on calculations employing the first-principles full potential augmented plane wave (FP-LAPW) method, we study the behavior of mobility, absorption and band gap energy of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  double perovskite under strains, both tensile and compressive.

## 2 | CALCULATION DETAIL

In the present study, all calculations are made using the full potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo) [39, 40] as implemented in WIEN2k code [41]. In this technique, the unit cell is divided into two regions: the interstitial regions and the muffin-tin (MT) spheres with MT radius ( $R_{mt}$ ) which is chosen in the assumption that the MT spheres do not overlap. The MT radii used here are equal to 2.5, 2.41 and 2.45 a.u. for Cs, Sn and I, respectively. The electronic wave functions are expanded up to the  $l_{max}$  values which are equal to 4 and 10 outside and inside the MT spheres, respectively. Furthermore, the expansions of the wave functions and charge density were cut off by employing the parameters of  $R_{mt}K_{max} = 7$  and  $G_{max} = 12$ . We use an 800 k-point mesh for integration through the Brillouin zone; such a mesh is found to be sufficient to achieve the necessary convergence. The exchange-correlation potential is treated employing the generalized gradient approximation (GGA) as developed by Wu and Cohen (GGA-WC) [42]. However, since the GGA approximation yields underestimated energy band gap values, the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential in the form of Tran-Blaha [43, 44] is also employed in the present work.

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Structural properties and band structure features

The  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  vacancy-ordered double perovskite structure is formed by doubling the conventional  $\text{ABX}_3$  perovskite unit cell ( $\text{AB}'\text{B}'\text{X}_6$ ) and removing every other B'-site cation to form a face-centered lattice of isolated  $\text{BX}_6$  octahedral units bridged by A-site cations in the void. Alternatively, the structure can be viewed as an ordered double perovskite of the formula  $\text{A}_2\text{BX}_6$ , with rock salt ordering of  $[\text{BX}_6]$  and  $[\square\text{X}_6]$  octahedra, where  $\square$  denotes a vacancy. This  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  vacancy-ordered double perovskite crystallizes in the cubic  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -type structure [29] and exhibits the similarity to  $\text{CsSnI}_3$  with every other  $[\text{BX}_6]$  octahedron being removed. In this structure, Cs atoms are positioned in the 8c Wyckoff position (0.25, 0.25, 0.25), Sn atoms are located at the centers of the  $[\text{SnI}_6]^{-2}$  octahedra in the 4a Wyckoff positions (0, 0, 0), and the iodine atoms are positioned in the 24e sites ( $u, 0, 0$ ). Following the structure-type of the  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound, at the very beginning we relaxed the internal parameters  $u_i$  with  $1 \times 10^{-4}$  Ry/a.u. force convergence criteria, and, then, we calculated the total energy as a function of a volume. Using the Murnaghan's equation of states [45], the energy versus volume optimization curves were fitted to estimate the lattice parameters  $a$  and bulk modulus  $B$ . The obtained values (Table 1) are in good agreement in comparison with the experimental [11, 46] and theoretical [47, 48] values.

**TABLE 1** The calculated lattice constant  $a$ , bulk modulus (GPa) and its pressure derivative, and the anion displacement parameter  $u_i$  for  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$u_i$
Present	11.590	20.5405	5.6	0.2475
Expt.	11.638[46] 11.627[11]			0.245[46]
Theor.	11.82[47] 11.935[48]	4.68[28] 9.46[48]		



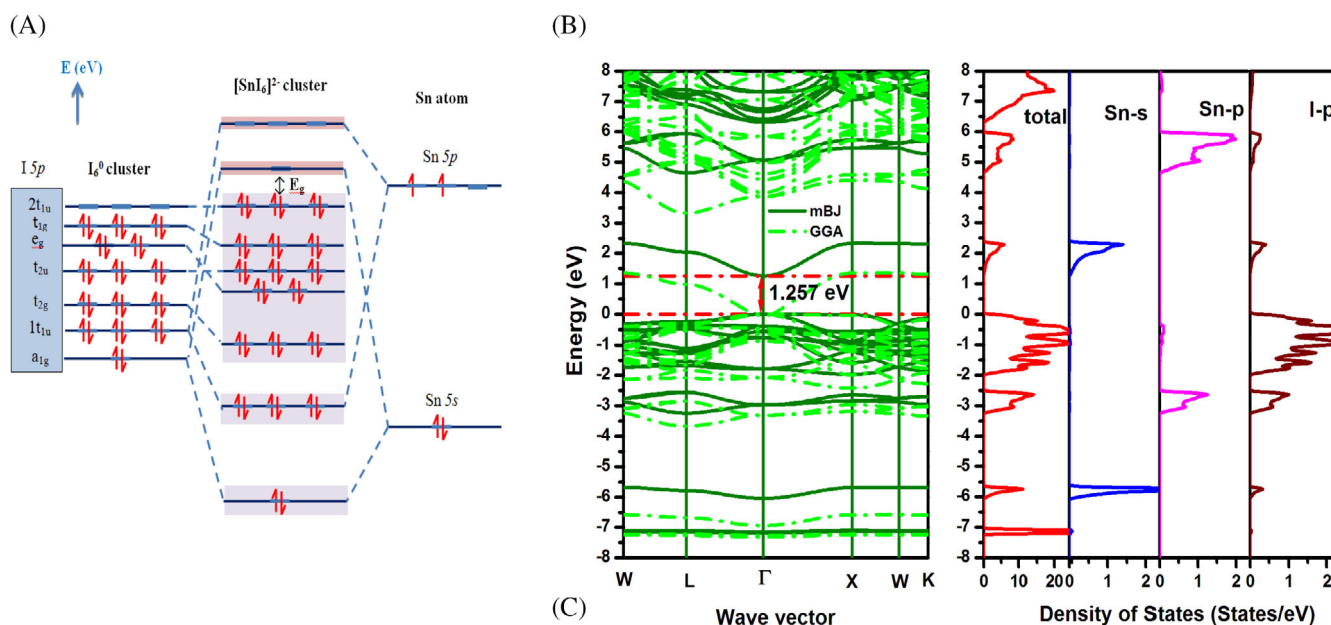
The calculated band structures of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  iodide using both GGA-WC and mBJ approaches are presented in Figure 1b. From this figure, one can see that there is no band gap between the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM), suggesting a semi-metallic behavior of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  with  $E_g = 0$ , when using the GGA-WC approximation. This peculiarity of the band structure of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  disagrees with the experimental findings. When employing in our calculations the mBJ approach for exchange-correlation potential, we detect in  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  the existence of a direct band gap ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) of about 1.257 eV. Apparently, the band gap value obtained via mBJ approximation is in good agreement with data of the available experimental measurements of 1.26 eV [28], 1.25 eV [29], and 1.3 eV [30]. According to the group theory, the 18 I '5p' orbitals of the  $[\text{SnI}_6]$  octahedra are divided into seven groups [49] (see Figure 1a). The six radial I '5p' orbitals form three groups of  $a_{1g}$  and  $e_g$  and  $t_{1u}$  bonding states between I atoms. While the 12 tangential I '5p' orbitals produce four triply degenerated groups of I-I bonding  $1t_{1u}$  and  $t_{2g}$  and I-I antibonding  $t_{2u}$  &  $t_{1g}$  states. Thus, the unoccupied Sn  $5s - 15p$   $a_{1g}$  antibonding orbitals form the CBM. This Sn 's'-I 'p' hybridization stems from the interactions between Sn atoms and the iodine ligands of the  $[\text{SnI}_6]$  octahedra. Whereas, the occupied I '5p' ( $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1g}$ , and  $2t_{1u}$ ) orbitals, which are antibonding between two I ions and non-bonding to states associated with Sn, form the VBM. Furthermore, the valence electron density maps (see Figure 2) reveal the significant charge sharing between Sn and I atoms due to the small electronegativity difference between them, clearly indicating the formation of Sn-I covalent bonds. However, non-spherical electron density for Cs atoms and the absence of the charge sharing of these atoms with Sn or I atoms are observed, resulting in ionic bonding.

### 3.2 | Strain tuning electronic properties and carrier mobility

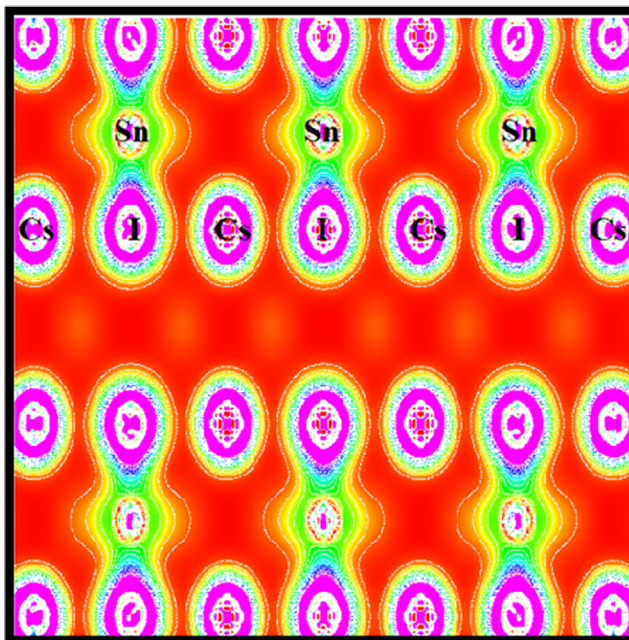
To study the strain effect on the electronic and optical properties of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , we modeled the applied strain as

$$\epsilon = \left( \frac{L_{\text{strain}}}{L_0} - 1 \right) \times 100\%,$$

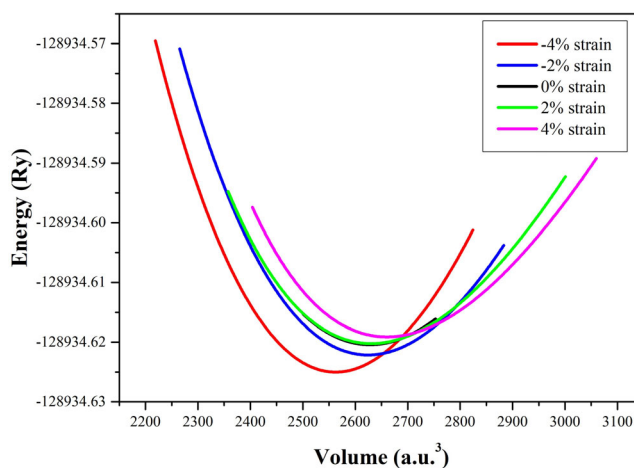
where  $L_{\text{strain}}$  is the lattice constant of the strained state, and  $L_0$  is the lattice constant of the unstrained bulk material. In our calculation, the different hydrostatic strains (symmetric cubic strains) are applied ranging from  $-4\%$  for compressive strain to  $+4\%$  for tensile strain with respect to the unstrained lattice. Therefore, at the very beginning, we first analyze the strain effect on the atomic position and bond lengths by relaxing the atomic position of the strained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound and further we consider calculated the energy versus volume (Figure 3). Figure 4 illustrates the lattice constant and bond lengths versus the applied strain. From this figure, one can see that the Sn-I, I-I, and Cs-I bond lengths increase in the sequence from  $-4\%$  compressive strain to  $4\%$  tensile strain. Furthermore to analyze the stability of the unstrained and strained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compounds, the formation energy  $E_f$  is calculated as:



**FIGURE 1** (A) Qualitative interaction diagram for aSnI<sub>6</sub> cluster, (B) calculated electronic band structures of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  with the GGA and mBJ functionals and (C) total and partial densities of states of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$



**FIGURE 2** Valence electronic density maps along the (111) plane of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$



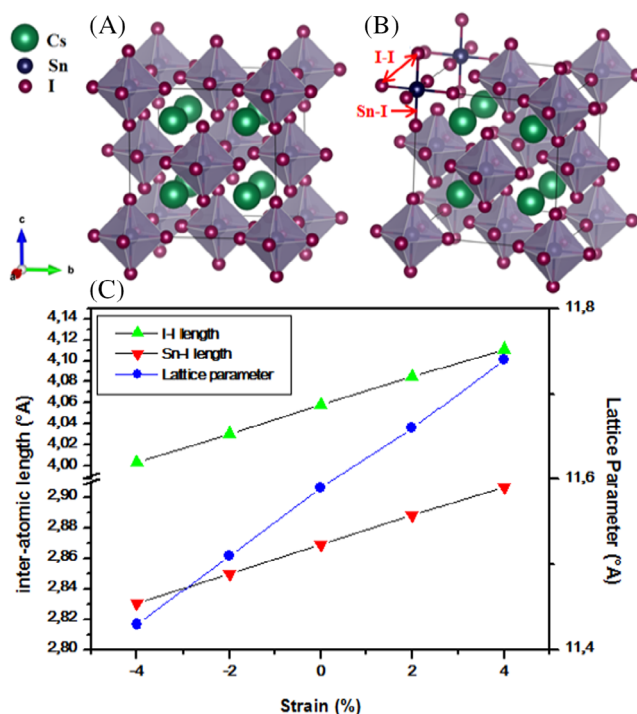
**FIGURE 3** The calculated energy versus volume of unstrained and strained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

$$E_f(\text{Cs}_2\text{SnI}_6) = (E_T(\text{Cs}_2\text{SnI}_6)) - [2E_{\text{Cs}} + E_{\text{Sn}} + 6E_{\text{I}}], \quad (1)$$

where  $E_T(\text{Cs}_2\text{SnI}_6)$  is the total energy and  $E_{\text{Cs}}$ ,  $E_{\text{Sn}}$ , and  $E_{\text{I}}$  are the energies of Cs, Sn, and I atoms, respectively. From Table 2, it is obvious that the estimated  $E_f$  value is negative for unstrained and strained cases suggesting thermodynamic stability of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  under applied hydrostatic strains.

Figure 5 presents the band structure, total and orbital-projected densities of states of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  under  $-4\%$ ,  $-2\%$ ,  $0\%$ ,  $2\%$ , and  $4\%$  strains, respectively, using the Tran-Blaha mBJ approximation. From this figure, one can see that the  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  perovskite remains a semiconductor with a direct band gap under the applied strains, and the band gap value increases from 1.257 eV for unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  to 1.316 eV for  $-4\%$  compressive strains. However, the energy band gap value decreases to 1.211 eV for the case of  $4\%$  tensile strain as compared to the unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound. The densities of states presented in Figure 5 reveal that the atomic orbitals constituting the VBM and CBM remain almost unchanged despite the strain variations. Tensile strain causes the valence bands to move closer to each other and become denser. The compressive strains, on the other hand, widen the gaps between valence bands. In contrast, under compressive strains the valence band broadens. Furthermore, the CBM is observed to shift upward/downward under compressive and tensile strain, respectively. This fact indicates that the evolution of the energy band gap of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  under different strains originates mainly from the shift of the CBM. It is well-known that when atoms in crystals are pushed together, the interatomic interaction increases, and the resulting bonding and antibonding energy states become further apart in energy in





**FIGURE 4** (A) Crystal structure of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, (B) top view of the bonding lengths and (C) evolution of lattice parameter and inter-atomic lengths of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> with strains

**TABLE 2** The calculated band gap values and the effective mass of electron and hole,  $m_e^-$ ,  $m_h^-$ , deformation potential constants  $E_{\text{CBM}}$  (eV) and  $E_{\text{VBM}}$  (eV), carrier mobility  $\mu$  (cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), and formation energy (eV) of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> under different strains

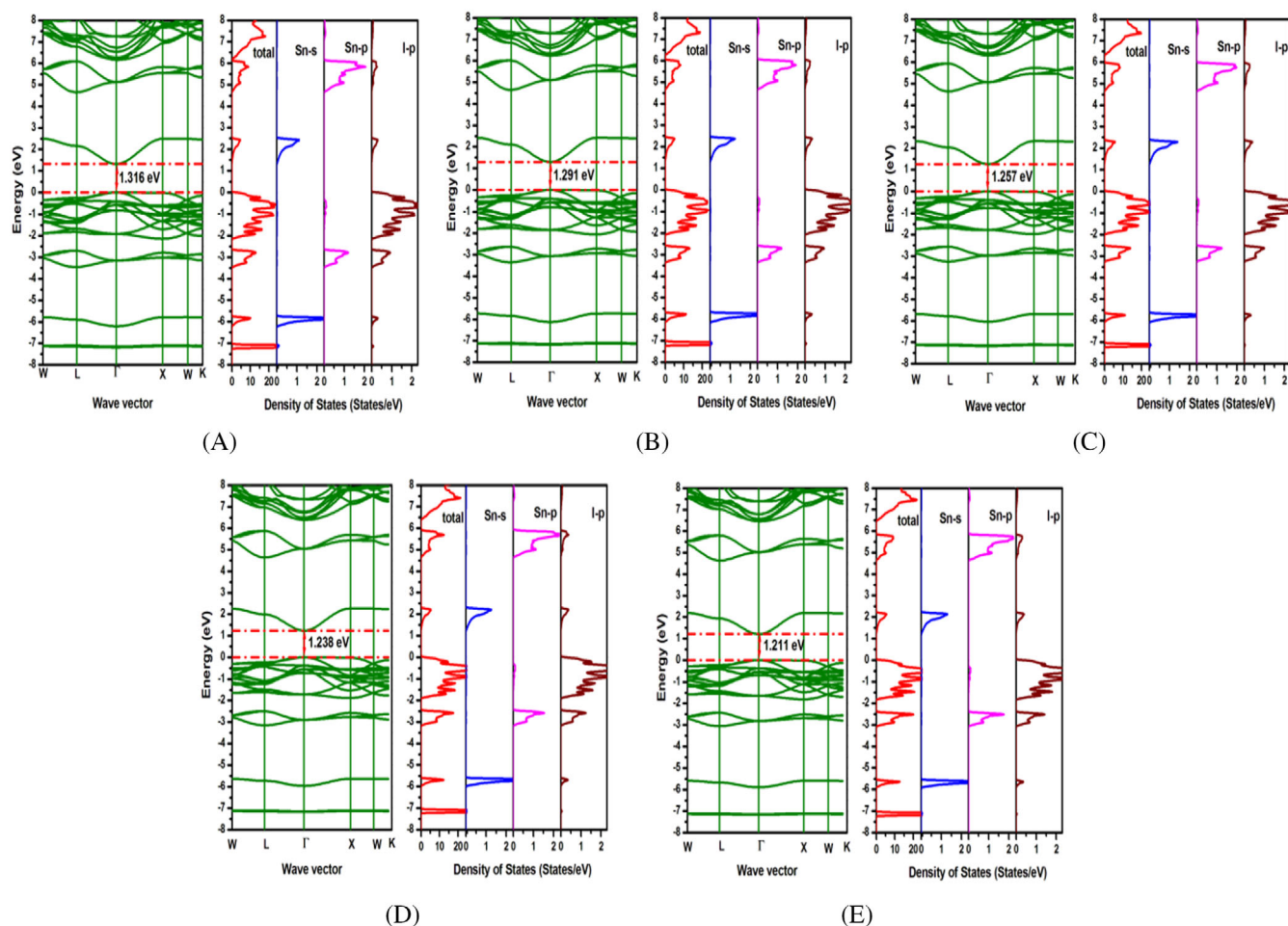
Strain (%)	$E_g$	$\frac{m_e^-}{m_0}$	$\frac{m_h^-}{m_0}$	$E_{\text{CBM}}$	$E_{\text{VBM}}$	$\mu_e$	$\mu_h$	$E_f$
4%	1.211	0.289	1.912	-4.38	-5.59	8926.88	79.63	-1.7473
2%	1.238	0.280	1.878	-4.36	-5.60	9638.66	83.25	-1.7487
0%	Present	0.272	1.852	-4.35	-5.61	10379.97	86.27	-1.720
	Expt.	1.26[28], 1.25[29], 1.3[30], and 1.48[31], 1.63[32]						
	Theor.	0.883[28]	0.152[42]	1.4173 [42]				
		0.36[49]	0.306[42]	1.491 [42]				
		0.92[49]						
-2%	1.291	0.264	1.816	-4.34	-5.63	11214.22	90.54	-1.7485
-4%	1.316	0.256	1.787	-4.33	-5.64	12079.28	94.20	-1.7486

such a case. Consequently, under applied compressive hydrostatic stress the semiconductor band gap expands, while under applied tensile hydrostatic stress it reduces [50]. From Figure 4, it is apparent that, the Sn-I bond length can be reduced and expanded due to the compressive and tensile strains and, as a result, the CBM is shifted to higher or lower energy levels. The VBM is composed by nonbonding orbitals which are not significantly affected by variation of bond lengths. Therefore, the valence band maxima are only slightly affected by strains.

Moreover, we have calculated for the Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> compound the effective mass of holes ( $m_h^*$ ) near the VBM and the electrons effective mass ( $m_e^*$ ) near the CBM using the following equation:

$$m^* = \hbar^2 \left| \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right|^{-1}, \quad (2)$$

where the continuous function  $E(k)$  was obtained by fitting the energies  $E$  at the band edge positions  $k$  to a parabolic function [51, 52], and  $\hbar$  is the reduced Planck constant.



**FIGURE 5** Band structures, total and orbital-projected densities of states for  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ : (A) -4% strain, (B) -2% strain, (C) 0% strain, (D) 2% strain, (E) 4% strain

From Figure 6, we observe that the electron effective mass is lower than hole effective mass for unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , which agrees reasonably with the previous findings [53]. This lower electron effective mass is due to the large-dispersive conduction band at the  $\Gamma$  point, which is defined by interactions of the hybridized electronic states associated with Sn and I atoms between neighboring octahedra [54]. In contrast, the higher hole effective mass results from the lower overlap degree of orbitals of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [20] as the VBM consists predominantly from iodine p-states. Besides, as this mass is related to the band gap and the latter is tuning under the applied strains, it is also expected that this mass will be affected. Therefore, we have also calculated both hole and electron effective masses under applied external strains. In fact, we have realized that the values of both hole and electron effective masses change only slightly (Figure 6). This subtle effect on the effective masses could be explained by the slopes of the VBM and CBM that remain unchanged upon the applied tensile/compressive strains.

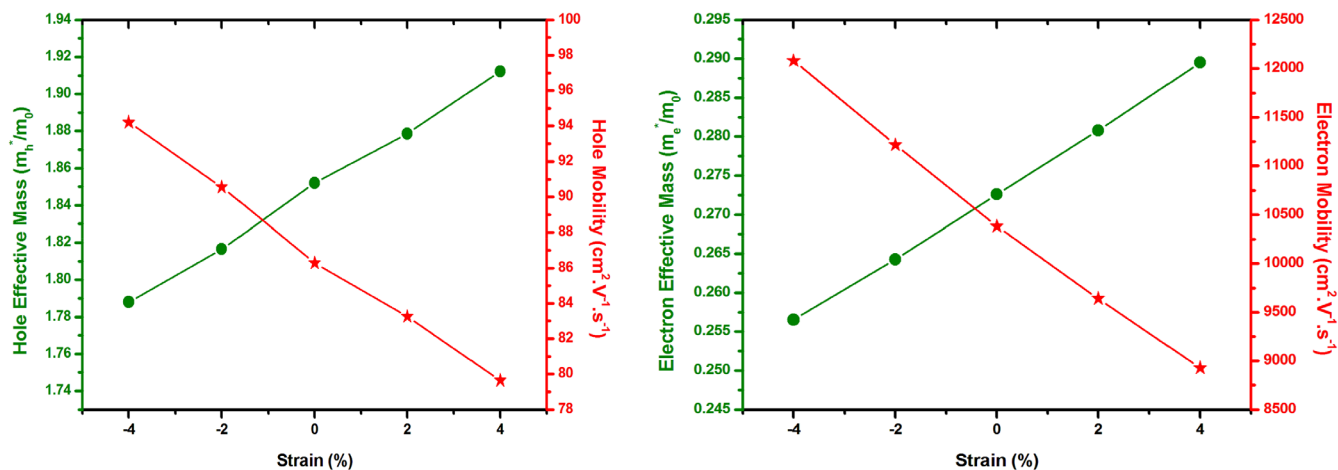
Based on the deformation potential theory [55–58], the carrier mobility for the  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound is calculated using the following relation:

$$\mu = \frac{(8\pi)^{1/2} \hbar^4 e C_{ij}}{3(m^*)^{5/2} (k_B T)^{3/2} E_\alpha^2}, \quad (3)$$

where  $\hbar$ ,  $C_{ij}$ ,  $e$ ,  $m^*$ ,  $k_B$ ,  $T$ , and  $E_\alpha$  are, respectively, the reduced Planck constant, elastic modulus, the electron charge, effective mass (of hole ( $m_h^*$ ) or electron ( $m_e^*$ )), Boltzmann constant, room temperature, and deformation potential constant. The latter is calculated using the relation

$$E_\alpha = \frac{\partial E_{edge}}{\partial (\Delta l/l_0)},$$

where  $\partial E_{dge}$  is the energy shift of band edge with respect to lattice dilation,  $\Delta l$  is the change in lattice constant after the application of hydrostatic strain and  $l_0$  is the equilibrium lattice constant. The charges are concentrated near the band edge for low carrier concentration. Therefore, for



**FIGURE 6** Calculated effective masses and mobility of the carriers at different strains

electron, we consider the lower edge of the conduction band and the upper edge of the valence band is used for hole. The calculated  $C_{ij}$ ,  $E_{CBM}$ ,  $E_{VBM}$ , and hole/electron carrier mobility  $\mu$  are listed in Table 2. Figure 6 represents the calculated hole/electron carrier mobility  $\mu$  as a function of applied compressive and tensile strains. We notice that electron carrier mobility of unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  is much bigger than hole carrier mobility. Under tensile strain, both hole and electron carrier mobility reduces, whereas the carrier mobility increases by 16.3% for electrons and by 9.1% for holes under a compressive strain of  $-4\%$ . We note here that the high mobility values will assist efficiently in separating photogenerated carriers without allowing recombination in the material itself, thus leading to better photovoltaic response [59, 60].

### 3.3 | Strain tuning optical properties

Optical properties of this material are related to complex dielectric function  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , where  $\epsilon_1$  represents the real component which can be calculated employing the Kramers-Kronig relation [61]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4)$$

where  $P$  implies the principal value of the integral,  $\epsilon_2$  is the imaginary component of the dielectric function which can be calculated via the following relation [62]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{V,c} \int_{\text{BZ}} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k, \quad (5)$$

where the integral symbol presents an integration over the first Brillouin zone,  $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$  are the momentum dipole elements,  $e$  represents the potential vector defined by the electric field, which defines the matrix elements for direct transitions between the valence  $u_{vk}(r)$  and conduction band  $u_{ck}(r)$  states, and  $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  represents the corresponding transition energy. The other optical coefficients such as the refractive index,  $n(\omega)$ , reflectivity coefficient,  $R(\omega)$ , and absorption coefficient,  $\alpha$ , are given using the following relations:

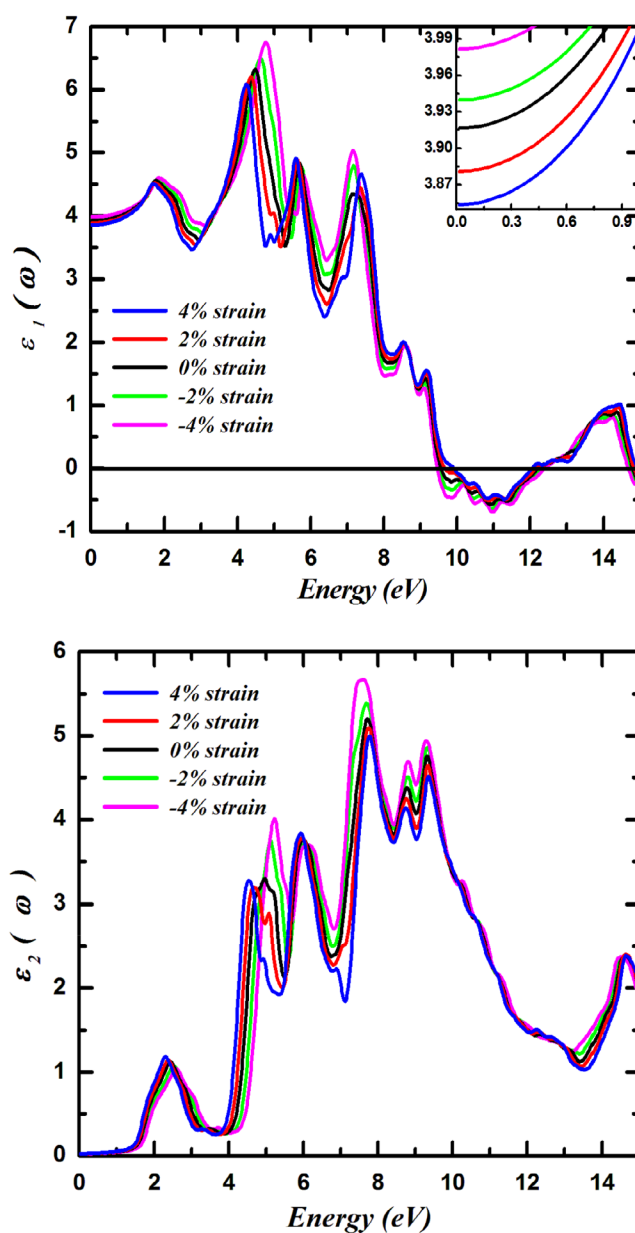
$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left( \epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2, \quad (7)$$

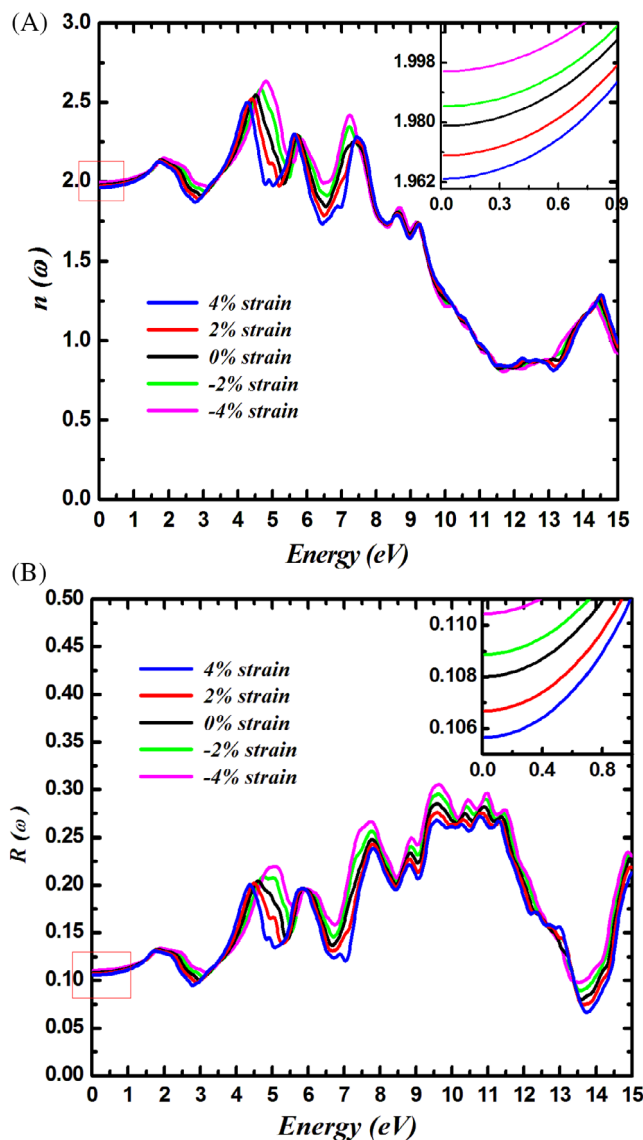
$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[ \left( \epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

The optical properties of both unstrained and strained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  structures were estimated using the mBJ approximation for incident radiation in the case of photon energies ranging from 0 till 15 eV. Figure 7 presents the real  $\epsilon_1(\omega)$  and imaginary  $\epsilon_2(\omega)$  parts of complex dielectric function of the  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound. From this figure, one can note that the dielectric static value  $\epsilon_1(0)$  enhances under compressive strain, and conversely it decreases under tensile strain. This behavior originates from the increase/decrease of band gap value ( $E_g$ ) under tensile/compressive strain affecting the imaginary part  $\epsilon_2$  which in turn can greatly change the value of the real part  $\epsilon_1$  via the Kramers–Kronig relations [63]. In addition, the main peak of the  $\epsilon_1(\omega)$  spectra that is detected in the ultraviolet (UV) region for unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  moves higher (lower) under compressive (tensile) strains. On the other hand, we realize that the first critical point A of the  $\epsilon_2(\omega)$  function is positioned at energy of about 1.26 eV for strain-free  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . This critical point, which corresponds to the first direct transition from the VBM to the CBM, shifts upward toward higher energies at 1.316 eV for  $-4\%$  strain and downward toward lower energies at 1.211 eV for  $4\%$  strain. Beyond this point (first critical point), the curve increases rapidly. This is due to the fact that the number of points contributing to the  $\epsilon_2(\omega)$  function increases abruptly. The first peak positioned in the visible light region is directly associated with the electron transfer from the occupied I-p states to unoccupied I-p and Sn-s states. This peak and the others detected in the UV region shift in the presence of the applied strains.

Furthermore, employing results of the calculated  $\epsilon_1(\omega)$  and  $\epsilon_2(\omega)$  functions, the refractive index  $n(\omega)$ , the reflectivity coefficient  $R(\omega)$  and the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  were estimated (Figure 8). From Figure 8a, we observe that the  $n(\omega)$  spectra increase their intensities from the static



**FIGURE 7** Calculated real and imaginary parts of the dielectric function for  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  under different strains

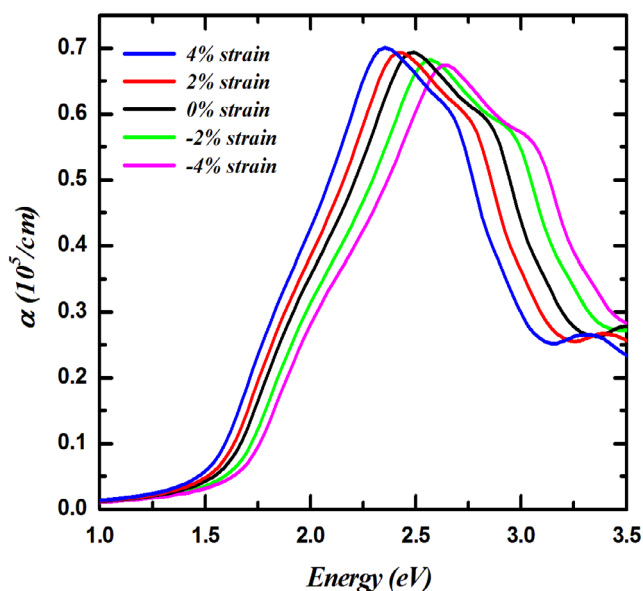


**FIGURE 8** (A) Refractive index  $n(\omega)$  and (B) reflectivity coefficient  $R(\omega)$  of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  under different strains

values  $n(0)$  of about 1.979 for unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  reaching the maxima positioned in the ultraviolet region. This static value  $n(0)$  reveals increase/decrease under compressive/tensile strains. The same trend is also observed for the reflectivity spectrum  $R(\omega)$  presented in Figure 8b. From this figure, it is obvious that  $R(0)$  is equal to 10.8% for unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . The behavior of the calculated absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  under strains is presented in Figure 9. It is clearly observed that the  $\alpha(\omega)$  spectra increase their intensities when photon energies are higher than the absorption edge value, which is equal to 1.257 eV for unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . This absorption edge value shifts toward higher photon energies under compressive strain reaching 1.291 eV and 1.316 eV for  $-2\%$  and  $-4\%$  strains, respectively. However, this value decreases under tensile strain being 1.238 eV and 1.211 eV for  $2\%$  and  $4\%$  strains, respectively. We note here a strong absorption for the unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  compound in the visible light region with the maximum absorption coefficient value equal to  $0.67 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . In the energy range below 2.5 eV the  $\alpha(\omega)$  spectra increase their intensities under tensile strains, and, conversely, above this energy the  $\alpha(\omega)$  function increases under compressive strains.

## 4 | CONCLUSIONS

In the present work, we report results of studies of strain effects on the electronic and optical properties and carrier mobility of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  double perovskite. The calculated energy band gap of unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  is estimated to be 1.257 eV when using the Tran-Blaha mBJ exchange potential approximation; this  $E_g$  value agrees well with experimental measurements. Under the applied strains, the energy band gap value increases to



**FIGURE 9** Plots of the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  versus photon energy of  $\text{Cs}_2\text{Snl}_6$  under different strains

1.316 eV for  $-4\%$  compressive strain and decreases to 1.211 eV for  $4\%$  tensile strain. These effects are mainly due to the conduction band minimum shifts under compressive and tensile strains. From carrier mobility calculations, we notice that under tensile strain both hole and electron carrier mobility reduces, whereas the carrier mobility increases by 16.3% for electrons and by 9.1% for holes under  $-4\%$  compressive strain. This carrier mobility increase is mainly due to the slight carrier effective masses decrease under compressive strains. In addition, the calculated optical properties reveal that they relate to applied strains. In particular, the optical absorption coefficient of  $\text{Cs}_2\text{Snl}_6$  enhances its intensity under tensile strain.

#### AUTHOR CONTRIBUTIONS

**Billel Rezini:** Conceptualization; investigation; methodology; data curation; formal analysis; software; validation. **Taieb Seddik:** Conceptualization; supervision; investigation; validation; writing-original draft; writing-review & editing. **Readh Mouacher:** Methodology; software; validation. **Tuan V. Vu:** Conceptualization; investigation; validation; writing-review & editing. **Mohammed Batouche:** Investigation; methodology; software; validation; visualization; funding acquisition. **Oleg Y. Khyzhun:** Conceptualization; validation; visualization.

#### ACKNOWLEDGMENT

Tuan V. Vu would like to thank the Van Lang University for financial support.

#### DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

#### ORCID

Tuan V. Vu  <https://orcid.org/0000-0003-3872-8323>

#### REFERENCES

- [1] F. Sahli, J. Werner, B. A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J. J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, C. Ballif, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 820.
- [2] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13818.
- [3] T. Jesper Jacobsson, J. P. Correa-Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1706.
- [4] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1584.
- [5] W. Zhang, M. Saliba, D. T. Moore, S. K. Pathak, M. T. Hörantner, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, G. E. Eperon, J. A. Alexander-Webber, A. Abate, A. Sadhanala, S. Yao, Y. Chen, R. H. Friend, L. A. Estroff, U. Wiesner, H. J. Snaith, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6142.
- [6] X. Cheng, S. Yang, B. Cao, X. Tao, Z. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1905021.
- [7] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S. A. Haque, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 8208.
- [8] A. J. Pearson, G. E. Eperon, P. E. Hopkinson, S. N. Habisreutinger, J. T. Wang, H. J. Snaith, N. C. Greenham, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600014.



- [9] A. D. Sheikh, A. Bera, M. A. Haque, R. B. Rakhi, S. Del Gobbo, H. N. Alshareef, T. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *137*, 6.
- [10] K. Nishimura, M. A. Kamarudin, D. Hirotoni, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *Nano Energy* **2020**, *74*, 104858.
- [11] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019.
- [12] P. Umari, E. Mosconi, F. De Angelis, *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 4467.
- [13] C. C. Stoumpos, L. Frazer, D. J. Clark, Y. S. Kim, S. H. Rhim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, J. I. Jang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6804.
- [14] L. Peedikakkandy, P. Bhargava, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19857.
- [15] F. Giustino, H. J. Snaith, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1233.
- [16] T. Kinoshita, R. Kakeno, H. Segawa, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 637.
- [17] V. E. Combs, I. W. H. Oswald, J. R. Neilson, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 4090.
- [18] D. Liu, Q. Li, Z. Zhang, K. Wu, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 14892.
- [19] R. Ganesan, S. P. Vinodhini, V. Balasubramani, G. Parthipan, T. M. Sridhar, R. Arulmozhi, R. Muralidharan, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 15258.
- [20] Y. Liu, W. Gao, C. Ran, H. Dong, N. Sun, X. Ran, Y. Xia, L. Song, Y. Chen, W. Huang, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 6477.
- [21] Q. Mahmood, T. Ghrib, A. Rached, A. Laref, M. A. Kamran, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2020**, *112*, 105009.
- [22] W. Rahim, A. Cheng, C. Lyu, T. Shi, Z. Wang, D. O. Scanlon, R. G. Palgrave, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9573.
- [23] M. Faizan, S. H. Khan, H. Khachai, T. Seddik, S. Bin Omran, R. Khenata, J. Xie, M. Mana AL-Anazy, *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 4495.
- [24] J. Euvrard, X. Wang, T. Li, Y. Yan, D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4049.
- [25] U.-G. Jong, C.-J. Yu, Y.-H. Kye, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 201.
- [26] K. S. Aleksandrov, V. V. Beznosikov, *Phys. Solid State* **1997**, *39*, 695.
- [27] J. C.-R. Ke, D. J. Lewis, A. S. Walton, B. F. Spencer, P. O'Brien, A. G. Thomas, W. R. Flavell, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 11205.
- [28] A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, A. G. Kontos, C. C. Stoumpos, D. Perganti, E. Siranidi, V. Raptis, K. Trohidou, V. Psycharis, M. G. Kanatzidis, P. Falaras, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11777.
- [29] A. E. Maughan, A. M. Ganose, M. M. Bordelon, E. M. Miller, D. O. Scanlon, J. R. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8453.
- [30] B. Lee, A. Krenselewski, S. Il Baik, D. N. Seidman, R. P. H. Chang, *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 710.
- [31] M. Chen, M.-G. Ju, A. D. Carl, Y. Zong, R. L. Grimm, J. Gu, X. C. Zeng, Y. Zhou, N. P. Padture, *Joule* **2018**, *2*, 558.
- [32] H. Shin, B.-M. Kim, T. Jang, K. M. Kim, D.-H. Roh, J. S. Nam, J. S. Kim, U.-Y. Kim, B. Lee, Y. Pang, T.-H. Kwon, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803243.
- [33] B. Lee, C. C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C.-Y. Yeh, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, R. P. H. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15379.
- [34] X. Lü, Y. Wang, C. C. Stoumpos, Q. Hu, X. Guo, H. Chen, L. Yang, J. S. Smith, W. Yang, Y. Zhao, H. Xu, M. G. Kanatzidis, Q. Jia, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8663.
- [35] G. Liu, L. Kong, J. Gong, W. Yang, H. Mao, Q. Hu, Z. Liu, R. D. Schaller, D. Zhang, T. Xu, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604208.
- [36] J. Zhao, Y. Deng, H. Wei, X. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, J. E. Shield, J. Huang, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, 5616.
- [37] C. Zhu, X. Niu, Y. Fu, N. Li, C. Hu, Y. Chen, X. He, G. Ma, P. Liu, H. Zai, Y. Ge, Y. Lu, X. Ke, Y. Bai, S. Yang, P. Chen, Y. Li, M. Sui, L. Zhang, H. Zhou, Q. Chen, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 815.
- [38] Y. Chen, Y. Lei, Y. Li, Y. Yu, J. Cai, M.-H. Chiu, R. Rao, Y. Gu, C. Wang, W. Choi, H. Hu, C. Wang, Y. Li, J. Song, J. Zhang, B. Qi, M. Lin, Z. Zhang, A. E. Islam, B. Maruyama, S. Dayeh, L.-J. Li, K. Yang, Y.-H. Lo, S. Xu, *Nature* **2020**, *577*, 209.
- [39] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195134.
- [40] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **2002**, *147*, 71.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave  $\beta$  Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technical Universitat Wien, Austria, Karlheinz Schwarz **2001**.
- [42] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **2005**, *73*, 235116.
- [43] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 155109.
- [44] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195134.
- [45] F. Birch, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809.
- [46] X. Qiu, B. Cao, S. Yuan, X. Chen, Z. Qiu, Y. Jiang, Q. Ye, H. Wang, H. Zeng, J. Liu, M. G. Kanatzidis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *159*, 227.
- [47] Z. Xiao, H. Lei, X. Zhang, Y. Zhou, H. Hosono, T. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1250.
- [48] H. M. Huang, Z. Y. Jiang, S. J. Luo, *Chin. Phys. B* **2017**, *26*, 1.
- [49] G. V. Vajenine, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4200.
- [50] Y. Sun, S. E. Thompson, T. Nishida, *Strain Effect in Semiconductors*, Springer US, Boston, MA **2010**, p. 30.
- [51] J. M. Guerra, C. Mahr, M. Giar, M. Czerner, C. Heiliger, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 16333.
- [52] T. V. Vu, V. T. T. Vi, H. V. Phuc, A. I. Kartamyshev, N. N. Hieu, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 115410.
- [53] M. Rasukannu, D. Velauthapillai, P. Vajeeston, *Mater. Lett.* **2018**, *218*, 233.
- [54] A. E. Maughan, A. M. Ganose, D. O. Scanlon, J. R. Neilson, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1184.
- [55] P. Jiang, H.-Z. Zheng, *The Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore **1993**, p. 1.
- [56] Y.-H. Li, X. G. Gong, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 042104.
- [57] A. Franceschetti, S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 13992.
- [58] Y.-Q. Zhao, B. Liu, Z.-L. Yu, D. Cao, M.-Q. Cai, *Electrochim. Acta* **2017**, *247*, 891.
- [59] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6951.
- [60] S. Shoaee, M. Stolterfoht, D. Neher, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703355.
- [61] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Comp. Phys. Commun.* **2006**, *1*, 175.
- [62] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York **1972**.
- [63] M. O'Donnell, E. T. Jaynes, J. G. Miller, *J. Acoust. Soc. Am.* **1981**, *69*, 696.

## AUTHOR BIOGRAPHIES

**Billel Rezini** is a PhD student and Member of the Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M) at the Mustapha Stambouli University of Mascara. His current research interests include the first-principles simulation and design of functional materials, including photovoltaic absorbers and photocatalysts.

**Taieb Seddik** received his PhD in materials science from Djilali Liabess University in 2013. Currently, he is a Lecturer at the Department of Science and Technology of Mustapha Stambouli University of Mascara and Team Leader at the Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M). His current research interests include the first-principles simulation and design of functional materials, including photovoltaic absorbers, photocatalysts, and thermoelectrics.

**Readh Mouacher** is a PhD student and Member of the Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M) at the Mustapha Stambouli University of Mascara. His current research interests include the first-principles simulation and design of functional materials, including photovoltaic absorbers and photocatalysts.

**Tuan V. Vu** received his PhD in condensed matter physics from Southern Federal University in 2017. Currently, he is a Researcher at the Van Lang University. His current research interests include the first-principles simulation and design of functional materials. He is an author and co-author of more than 120 scientific articles published in peer-reviewed international journals.

**Mohammed Batouche** received his PhD in materials science from Mustapha Stambouli University of Mascara in 2019. Currently, he is a Lecturer at the Department of Physics at Mustapha Stambouli University of Mascara and a member of the Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M). His current research interests include the first-principles simulation and design of functional materials, including photocatalysts, spintronics, and thermoelectrics.

**Oleg Y. Khyzhun**, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Department of Surface Spectroscopy of Advanced Materials of Frantsevykh Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences (NAS) of Ukraine. In 1984, he graduated with honors from the Physics and Mathematics, Faculty of Lesya Ukrainka, Lutsk State Pedagogical Institute (now Lesya Ukrainka Volyn National University). In 1986, he became a post-graduate student at the Institute for Problems of Materials Science of the UkSSR Academy of Sciences (now Frantsevykh Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine) and since 1989, he works at the institute. He earned the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (PhD) in 1992 and Doctor of Physical and Mathematical Sciences (DSc) in 2005, specialty "Solid State Physics." He is a specialist in the electronic structure and optical properties of solids. He is an author and co-author of more than 230 scientific articles published in peer-reviewed international journals.

**How to cite this article:** B. Rezini, T. Seddik, R. Mouacher, T. V. Vu, M. Batouche, O. Y. Khyzhun, *Int. J. Quantum Chem.* **2022**, 122(21), e26977. <https://doi.org/10.1002/qua.26977>



## ملخص

بسبب قضية الاحتباس الحراري، تلقى التحويل الكهروضوئي مؤخرًا الكثير من الاهتمام. من أجل تطوير مواد جديدة يمكن استخدامها في إنتاج الخلايا الشمسية، تم إجراء العديد من التحقيقات. يُفضل العثور على مواد منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة مع فجوة نطاق مباشرة وثابت شبكة بالقرب من ركائز السيليكون أو زرنخيد الغاليوم، نظرًا لأن هذه الخصائص ضرورية للخلايا الشمسية.

في هذا السياق، نهدف إلى دراسة مواد امتصاص جديدة وتحليل خصائصها الإلكترونية والبصرية والهيكلية. لذلك، نقدم نتائج حسابات تعتمد على المبادئ الأولى حول تأثيرات الإجهاد و استبدال الهالوجين على الخصائص الإلكترونية والبصرية وحركة الشحنات للبيروفسكايت المضاعف  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . أولاً، وجدنا أن  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  غير المجهد هو من أشباه موصلات بفجوة طاقة تبلغ حوالي 1.257 إلكترون فولت. تحت تأثير الإجهاد المطبق، تزداد قيمة هذه الفجوة إلى 1.316 إلكترون فولت تحت إجهاد الضغط بنسبة -4٪ وتنخفض إلى 1.211 إلكترون فولت تحت إجهاد الشد بنسبة 4٪. يرجع هذا التأثير أساسًا إلى حقيقة أن نطاق التوصيل الأدنى يتحرك تحت تأثير إجهاد الضغط والشد. بناءً على حسابات حركة الشحنات، نلاحظ أنه تحت إجهاد الشد، تنخفض حركة كل من شحنات الفراغات والإلكترونات، بينما تزداد حركة الشحنة بنسبة 16.3٪ للإلكترونات و 9.1٪ للفراغات تحت إجهاد الضغط البالغ -4٪. بالإضافة إلى ذلك، تشير بيانات الثوابت البصرية المحسوبة إلى أن الإجهادات المطبقة يمكن أن تؤثر على الخصائص البصرية للبيروفسكايت  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . علاوة على ذلك، وجدنا أيضًا أن قيم فجوة النطاق ل  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  تزيد عندما يتم استبدال Br في الموقع I، ل  $x=1$  و 2 و 3 و 4 و 5 و 6 على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، يكشف التحليل البصري أن استبدال Br يحسن الخصائص البصرية ل  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  عن طريق تقليل الشفافية وتحسين معامل الانكسار والامتصاص في منطقة الضوء المرئي. بكفاءة تبلغ حوالي 15٪، توضح عمليات المحاكاة باستخدام SCAPS-1D أن  $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$  هو الممتص المثالي للتطبيقات الكهروضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** الخلية الشمسية، التحويل الكهروضوئي ؛ المواد الممتصة ؛ البيروفسكايت ؛

الخصائص البصرية ؛ الخصائص الإلكترونية

## *Summary*

Because of the issue of global warming, photovoltaic conversion has recently received a lot of attention. In order to develop new materials that may be used in the production of solar cells, numerous investigations have been conducted. Finding low-cost, eco-friendly materials with a direct band gap and a lattice constant near to silicon or gallium arsenide substrates is preferable, though, as these properties are necessary for solar cells.

In this context, we aim to study new absorber materials and analyze their electronic, optical, and structural characteristics. Therefore, we present the results of first-principles calculations on the effects of strain and halogen substitution on the electronic, optical, and carrier mobility properties of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  Vacancy-ordered Double Perovskites. Firstly, we found that unstrained  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  is a semiconductor with an energy gap of about 1.257 eV. Under the effect of applied strain, the value of this gap increases to 1.316 eV for a compressive strain of -4% and decreases to 1.211 eV for a tensile strain of 4%. This effect is mainly due to the fact that the conduction band minimum moves under the effect of the compressive and tensile strains. Based on the carrier mobility calculations, we note that under tensile strain, the mobility of both hole and electron carriers decreases, while carrier mobility increases by 16.3% for electrons and 9.1% for holes under the compressive strain of -4%. In addition, the calculated optical constants data indicate that applied strain can affect the optical properties of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  perovskite. Furthermore, we also found that the band gap values of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  increase when Br is substituted in the I site, for  $x= 1, 2, 3, 4, 5$  and 6 respectively. In addition, optical analysis reveals that Br substitution improves the optical properties of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  by reducing transparency and improving refractive index and absorption in the visible light region. With an efficiency of around 15%, simulations using SCAPS-1D demonstrate that  $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$  is the ideal absorber for photovoltaic applications.

**Keywords:** Solar cell, Photovoltaic conversion; Absorber materials; Perovskites; Optical properties; Electronic properties

## *Résumé*

En raison du problème du réchauffement climatique, la conversion photovoltaïque a récemment fait l'objet d'une grande attention. De nombreuses recherches ont été menées afin de mettre au point de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés dans la production de cellules solaires. Il est toutefois préférable de trouver des matériaux peu coûteux et respectueux de l'environnement présentant une bande interdite directe et une constante de réseau proche des substrats de silicium ou d'arséniure de gallium, car ces propriétés sont nécessaires pour les cellules solaires.

À cet égard, nous cherchons à étudier de nouveaux matériaux absorbants et à analyser leurs caractéristiques électroniques, optiques et structurelles. Par conséquent, nous présentons les résultats des calculs de premiers principes sur les effets de la déformation et de la substitution des halogènes sur les propriétés électroniques, optiques et la mobilité des porteurs des doubles pérovskites à site vacant  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . En premier lieu, nous avons trouvé que le  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  non déformé est un semi-conducteur avec un gap d'énergie d'environ 1.257 eV. Sous l'effet des contraintes appliquées, la valeur de ce gap augmente jusqu'à 1.316 eV pour une contrainte de compression de -4 % et diminue jusqu'à 1.211 eV pour une contrainte de traction de 4 %. Cet effet est principalement dû au fait que le minimum de la bande de conduction se déplace sous l'effet des déformations de compression et de traction. Sur la base des calculs de mobilité des porteurs, nous remarquons que sous une contrainte de traction, la mobilité des porteurs de trous et d'électrons diminue, tandis que la mobilité des porteurs augmente de 16.3 % pour les électrons et de 9.1 % pour les trous sous une contrainte de compression de -4 %. En outre, les données des constantes optiques calculées indiquent que les déformations appliquées peuvent affecter les propriétés optiques de la pérovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . De plus nous avons aussi trouvé que les valeurs de la bande interdite de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  augmentent lorsque Br est substitué dans le site de I, respectivement pour  $x= 1, 2, 3, 4, 5$  et 6. En outre, l'analyse optique révèle que la substitution de Br améliore les propriétés optiques de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  en réduisant la transparence et en améliorant l'indice de réfraction et l'absorption dans la région de la lumière visible. Avec une efficacité d'environ 15 %, les simulations utilisant SCAPS-1D démontrent que  $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$  est l'absorbeur idéal pour l'application photovoltaïque.

**Mots Clés :** Cellule solaire, Conversion photovoltaïque ; matériaux absorbants ; Pérovskites ; Propriétés optiques ; Propriétés électroniques.