الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي

Setif 1 University - Ferhat ABBAS

Faculty of Sciences

Master in Materials Physics

Domain: Material Sciences

Division: Fundamental Physics

Option: Materials Physics

Computational Study of Lead-Free Halide Double Perovskites K_2XSbCl_6 $(X = Ag, Cu)$

Structural, optical and Electronic Properties from DFT Calculations

Defended By**: Rahma Guebli**

On**: June 20, 2026**

Jury Members:

Dr. Fatima Zohra Djeghloul	Setif 1 university Professor	President
Dr. Ahlem Melloul	Setif 1 university Assistant Professor	Examiner
Dr. Nadjet Aklouche	Setif 1 university Associate Professor	Supervisor

Academic Year**: 2025/2026**

Table of Contents

General Introduction 1

Chapter 1: Literature Background on Halide Double Perovskites 5
1.1 Introduction 5
1.2 Crystal structure of perovskites 6
1.3 Geometrical stability and the Goldschmidt tolerance factor 6
1.4 Electronic structure from an orbital point of view 7
1.5 Specific features of halide perovskites 7
1.6 From simple perovskites to double perovskites 8
1.7 Orbital engineering in halide double perovskites 8
1.8 Direct and indirect band gaps 9
1.9 Optical properties and their physical meaning 9
1.10 Recent literature trends on double perovskites (2020–2025) 10
1.11 Scientific challenges and motivation of the present work 11
1.12 Research objectives and scope 12
Bibliography of Chapter 1 14

Chapter 2: Computational Methodology Based on DFT 16
2.1 Introduction 16
2.2 From the many-electron problem to the electron density 16
2.3 Functionals and the Hohenberg–Kohn theorems 17
2.4 The Kohn–Sham formalism 18
2.5 Exchange-correlation approximations 19
2.6 Plane-wave basis sets and pseudopotentials 20
2.7 Brillouin-zone sampling and self-consistency 21
2.8 Structural optimization in CASTEP 22
2.9 Computational parameters used in this work 22
2.10 Methodological relevance and limitations 24
Bibliography of Chapter 2 25

Chapter 3: Results and Discussion 27
3.1 Introduction 27
3.2 $K_2AgSbCl_6$ Material 27
3.2.1 Geometry Optimization Procedure 29
3.2.1.1 Structural Properties 29
3.2.2 Electronic Properties 33
3.2.2.1 Band structure and energy gap 33
3.2.2.2 Total and partial density of states 34
3.2.3 Optical Properties 38
3.2.3.1 Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ 38
3.2.3.2 Dielectric function $\varepsilon(\omega)$ 39
3.2.3.3 Refractive index 41
3.2.3.4 Reflectivity 42

3.2.3.5 Electron energy-loss function **43**
3.2.3.6 Optical conductivity **44**
3.3 $K_2CuSbCl_6$ Material **45**
3.3.1 Geometry Optimization Procedure **47**
3.3.2 Electronic Properties **49**
3.3.2.1 Band structure and energy gap **49**
3.3.2.2 Total and partial density of states **50**
3.3.3 Optical Properties **54**
3.3.3.1 Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ **54**
3.3.3.2 Dielectric function **55**
3.3.3.3 Refractive index **56**
3.3.3.4 Reflectivity **57**
3.3.3.5 Electron energy-loss function **58**
3.3.3.6 Optical conductivity **59**
Bibliography of Chapter 3 ..... **60**

General Conclusion **63**
Abstracts **64**

Abstracts

Résumé

Ce mémoire présente une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des perovskites doubles sans plomb $K_2AgSbCl_6$ et $K_2CuSbCl_6$. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation GGA-PBE, en utilisant le code CASTEP. Les résultats montrent que les deux composés cristallisent dans une structure cubique de type double perovskite (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) et sont géométriquement stables. L'analyse des structures de bandes révèle que $K_2AgSbCl_6$ possède un gap indirect d'environ 1.327 eV, tandis que $K_2CuSbCl_6$ présente un gap plus étroit d'environ 0,646 eV. La substitution de l'argent par le cuivre réduit significativement le gap et améliore l'activité optique dans le domaine des basses énergies. Les deux matériaux présentent une forte absorption optique et une réponse diélectrique importante, ce qui les rend prometteurs pour des applications en optoélectronique et photovoltaïque.

Mots-clés : Perovskites doubles sans plomb, DFT, CASTEP, propriétés électroniques, propriétés optiques, $K_2AgSbCl_6$, $K_2CuSbCl_6$

الملخص

يقدم هذا العمل دراسة نظرية للخصائص الهيكلية و الالكترونية و البصرية لبيروفسكايت مزدوج خال من الرصاص $K_2AgSbCl_6$ et $K_2CuSbCl_6$.
أجريت الحسابات في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بتقريب GGA-PBE و ذلك باستعمال برنامج CASTEP.
أظهرت النتائج أن كلا المركبين يتبلوران في بنية مكعبة من نوع البيروفسكايت المزدوج (المجموعة الفراغية $Fm\bar{3}m$) و هما مستقران هندسيا.
يكشف تحليل بنية النطاقات الالكترونية أن $K_2AgSbCl_6$ يمتلك فجوة غير مباشرة تقدر بـ 1.327 إلكترون فولط بينما يمتلك $K_2CuSbCl_6$ فجوة أضيق تقدر بـ 0.646 إلكترون فولط .
إن إستبدال الفضة بالنحاس يقلل بشكل كبير من فجوة النطاق ويحسن النشاط البصري في منطقة الطاقة المنخفضة. تظهر كلتا المادتين امتصاصاً بصرياً قوياً واستجابة عازلة مهمة، مما يجعلهما واعدتين للتطبيقات الإلكترونية البصرية والكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت مزدوج خالٍ من الرصاص، نظرية الكثافة الوظيفية، CASTEP، الخواص الإلكترونية، الخواص البصرية، $K_2AgSbCl_6$، $K_2CuSbCl_6$.

Abstract

This thesis presents a theoretical study of the structural, electronic, and optical properties of the lead-free halide double perovskites $K_2AgSbCl_6$ and $K_2CuSbCl_6$. The calculations were performed within the framework of Density Functional Theory (DFT) using the GGA-PBE approximation, employing the CASTEP code. The results show that both compounds crystallize in a cubic double perovskite structure (space group $Fm\bar{3}m$ and are geometrically stable. Band structure analysis reveals that $K_2AgSbCl_6$ possesses an indirect band gap of approximately 1.327 eV, while $K_2CuSbCl_6$ exhibits a narrower band gap of about 0.646 eV. Substituting silver with copper significantly reduces the band gap and enhances optical activity in the low-energy region. Both materials exhibit strong optical absorption and significant dielectric response, making them promising candidates for optoelectronic and photovoltaic applications.

Keywords: Lead-free double perovskites, DFT, CASTEP, electronic properties, optical properties, $K_2AgSbCl_6$, $K_2CuSbCl_6$.