

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique  
Université AMAR TELIDJI de LAGHOUAT



# THÈSE

Présent par  
Amor Ali

Pour obtenir le Diplôme de **Doctorat en Sciences Physique**  
Option : **Physique des matériaux**

*Etude Ab initio De Quelques Nouveaux Matériaux  
Doubles Pérovskites*

Soutenue publiquement le 19/03/2023

## Devant le Jury composé de :

Mr LEFKAIER Ibn Khaldoun	Professeur	UAT Laghouat	Président
Mr HALIT Mohamed	Professeur	UAT Laghouat	Directeur de thèse
Mr LAGOUN Brahim	Professeur	UAT Laghouat	Co-Directeur
Mr BELADEL Brahim	Professeur	Unv de Djelfa	Examineur
Mr GUEDDOUH Ahmed	MCA	UAT Laghouat	Examineur
Mr CHADLI Abdelhakim	MCA	Unv de Biskra	Examineur

2023/2022



A mes très chers parents

.A mes frères et mes sœurs

.A toute ma famille .

.A tous mes amis et mes collègues

Je dédie ce travail

Merci 

## Remerciements

*La thèse est un synonyme de travail, de patience et de difficultés rencontrées. J'aimerais remercier tous ceux qui ont été présents tout au long de ces années pour leur soutien.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon directeur de recherche le professeur **Mohamed HALIT**, professeur à l'université de Laghouat, et mon Co-directeur de thèse le professeur **Lagoun Brahim** de m'avoir donné l'opportunité de rejoindre leur équipe de recherche et de m'avoir guidé patiemment et sans interruption durant toutes ces quatre dernières années. Leurs notions en physique théorique basée sur des simulations numériques ont été la fondation sur laquelle repose tout mon travail. Merci mes professeurs pour vos conseils et votre contribution à ce travail de thèse. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé. Merci pour les conseils précieux et pour le soutien que vous m'avez apporté lors de la rédaction de la thèse. Merci pour les critiques et la lecture assidue du manuscrit. Je leur dois de me former comme chercheur.*

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur le professeur **Lefkaier Ibn Khaldoun**, professeur à l'université de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury. C'est vraiment un honneur pour moi.*

*J'apprécie la présence de monsieur **Beladel Brahim**, professeur à l'université de Djelfa au sein de mon jury. Merci de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Un grand remerciement est adressé à monsieur **GUEDDOUH Ahmed**, professeur à l'université de Laghouat d'avoir accordé un intérêt à ce mémoire et de le juger.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **CHADLI Abdelhakim**, professeur à l'université de Biskra d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*J'exprime aussi tous mes remerciements à Dr **SMAIN Tahar** pour m'avoir fait profiter de sa compétence scientifique. Je me rappellerai aussi de sa bonne humeur et de son sens de l'humour irréprochable.*

*Je remercie Dr **Djaili Salim** Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Laghouat pour l'intérêt et l'aide qu'il m'a fourni.*

*Un grand merci à Dr **Souleh Kouider** professeur à l'université de Laghouat pour ses conseils précieux.*

*J'ai sincèrement apprécié, durant ces six années, la bonne ambiance et la solidarité qui règne entre mes collègues. Je tiens donc à remercier tous mes collègues, pour leur soutien (professionnel ou*

*Merci* 

*personnel) tout au long de ces années. Merci, Monsieur SMAIN Tahar, Djaili Salim, Souleh Kouider, GUENOUNA TAHAR,*

*Pour finir, Je tiens à dire à mon entourage proche combien leur soutien a compté pour moi. Un grand merci à mes parents, à Mes frère et mes sœurs. Merci mes collègues.*

*J'oublie sûrement certaines personnes qui par un geste ou par une discussion ont apporté bien plus qu'ils reçoivent encore une fois mes sincères remerciements.*

## NOMENCLATURE

---

### NOMENCLATURE UTILISEE

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b>V<sub>HF</sub></b>	Potentiel de champ moyenné de Hartree-Fock
<b>V<sub>KS</sub></b>	Potentiel de Kohn-Sham
<b>V<sub>ext</sub></b>	Potentiel agissant sur un électron dû aux autres électrons
<b>E<sub>XC</sub></b>	Energie d'échange et de corrélation.
<b>RMT</b>	Rayon des sphères Muffin-Tin.
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé.
<b>FP-LAPW</b>	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
<b>PP-PW</b>	Onde plane pseudo-potentielle
<b>SCF</b>	Cycle auto cohérent.
<b>BZ</b>	Zone de Brillouin.
<b>DFPT</b>	Fonctionnelle de la densité perturbée
<b>B<sub>0</sub></b>	Module de compressibilité.
<b>B<sub>p</sub></b>	Bulk modulus pressure dérivatives
<b>E<sub>coh</sub></b>	L'énergie cohésive
<b>ΔH</b>	L'enthalpie de formation
<b>F</b>	L'énergie libre
<b>C<sub>v</sub></b>	Capacité thermique
<b>S</b>	L'entropie
<b>TDOS/PDOS</b>	Densité d'états totale/ Densité d'états partielle
<b>G</b>	Module de cisaillement
<b>E</b>	Module de Young
<b>A<sup>U</sup></b>	Indice anisotrope universel
<b>V</b>	Coefficient de Poisson
<b>C<sub>ij</sub></b>	Elastique constants.
<b>BV</b>	Bande de valence.
<b>BC</b>	Bande de conduction.

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I 1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....</b>	<b>8</b>
<b>Tbleau II 1 : Les unités atomiques.....</b>	<b>22</b>
<b>Tableau III 1 : paramètre de maille, bulk modulus <math>B_0</math>(Gpa), La dérivée du module de compression <math>B_p</math>(Gpa) pour <math>CsTiCl_3</math> et <math>CsAuCl_3</math> avec code WIEN2K et ABINIT.....</b>	<b>45</b>
<b>Tableau III 2 : Les positions atomique pour <math>CsAuCl_3</math> et <math>CsTiCl_3</math>.....</b>	<b>45</b>
<b>Tableau III 3 : La distance entre deux atomes, Énergie cohésive <math>E_{coh}</math> et enthalpie de formation pour <math>CsAuCl_3</math> et <math>CsTiCl_3</math> avec le code WIEN2K ( WC-GGA ).....</b>	<b>46</b>
<b>Tableau III 4 : Constantes élastiques <math>C_{ij}</math> (GPa) pour <math>CsTiCl_3</math> et <math>CsAuCl_3</math> avec code WIEN2K et ABINIT.....</b>	<b>53</b>
<b>Tableau III 5 : Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le rapport B/G, indice anisotrope universel AU et le coefficient de Poisson <math>\nu</math> pour <math>CsTiCl_3</math> et <math>CsAuCl_3</math> avec code WIEN2K et ABINIT.....</b>	<b>54</b>
<b>Tableau IV 1: Paramètres du réseau, module de compressibilité B sa dérivée B', l'énergie de cohésion <math>E_{coh}</math> et de l'enthalpie de formation <math>\Delta H</math> pour <math>Cs_2TiBiCl_6</math> avec le code WIEN2K et ABINIT.....</b>	<b>69</b>
<b>Tableau IV 2: La distance entre deux atomes (datom) et la somme sphérique atomique de <math>Cs_2TiBiCl_6</math>.....</b>	<b>70</b>
<b>Tableau V 1 : paramètre de maille, bulk modulus <math>B_0</math>(Gpa), La dérivée du module de compression <math>B_p</math>(Gpa) pour <math>CsTiCl_3</math> et <math>CsAuCl_3</math> avec code WIEN2K et ABINIT.....</b>	<b>82</b>
<b>Tableau V 2 : Les positions atomique pour <math>Cs_2AgAuCl_6</math>.....</b>	<b>83</b>
<b>Tableau V 3: La distance entre deux atomes, Énergie cohésive <math>E_{coh}</math> et enthalpie de formation par atome pour <math>Cs_2AgAuCl_6</math> avec le code WIEN2K ( WC-GGA ).....</b>	<b>83</b>

**LISTE DES FIGURES**

**Figure I 1: Classification du système pérovskite.....6**

**Figure I 2: Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite  $ABX_3$  cubique. a) atome B à l'origine (octaèdres  $BX_6$  représentés), b) atome A à l'origine de la maille.....8**

**Figure I 3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $A_2B'B''O_6$ ). Les cations A sont situés au centre de chaque cellule.....9**

**Figure I 4: (a) Structure cristalline de  $BaBiO_3$ . Le cubique noir indique une cellule unitaire. (b) Déplacement de  $Bi^{3+}$  et  $Bi^{5+}$  dans BBO.....10**

**Figure I 5: Structure cristalline des pérovskites aux halogénures métalliques de type  $ABX_3$ .....12**

**Figure I 6: Structure cristalline du composé double pérovskite cubique de composition  $A_2BB'X_6$ .....13**

**Figure I 7: Cellule unitaire de structures cristallines simulées de pérovskites  $Cs_2Au^IAu^{III}X_6$  de symétrie  $I4/mmm$  ( $n^\circ$  139).....14**

**Figure II 1: l'organigramme des programmes de Wien2K.....35**

**Figure III 1: Structure cubique et tétragonal du  $CsTiCl_3$ .....42**

**Figure III 2: Maille unitaire de structures cristallines simulées de double pérovskites  $Cs_2Au^+Au^{3+}Cl_6$  avec symétrie  $I4/mmm$  (no. 139) : (a) 3D, (b) 2D..42**

**Figure III 3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour  $CsTiCl_3$ .....44**

**Figure III 4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour  $CsAuCl_3$ .....44**

**Figure III 5 : Structure de bande électronique pour  $CsTiCl_3$ .....47**

**Figure III 6 : Structure de bande électronique pour  $CsAuCl_3$ .....47**

**Figure III 7 : Densité d'états pour  $CsTiCl_3$ .....48**

**Figure III 8 : Densité d'états pour  $CsAuCl_3$ .....49**

**Figure III 9 : Densité de charge électronique en 2-D pour  $CsTiCl_3$ .....49**

**Figure III 10 : Densité de charge électronique en 2-D pour  $CsAuCl_3$ .....50**

## **LISTE DES TABLEAUX et FIGURES**

---

Figure III 11 : $\epsilon_1(\omega)$ réel et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, la réflectivité $R(\omega)$ , l'absorption $\alpha(\omega)$ , la fonction de perte $L(\omega)$ et l'indice de réfraction pour $\text{CsTiCl}_3$ .....	51
Figure III 12 : $\epsilon_1(\omega)$ réel et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, la réflectivité $R(\omega)$ , l'absorption $\alpha(\omega)$ , la fonction de perte $L(\omega)$ et l'indice de réfraction pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	52
Figure III 13 : Le module de Young 3D et 2D pour $\text{CsTiCl}_3$ .....	56
Figure III 14 : Le module de compressibilité (B) 3D et 2D pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	57
Figure III 15 : Le module de Young 3D et 2D pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	57
Figure III 16 : structure de bande des phonons et densité d'état partiel des phonons (PDOS) pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	58
Figure III 17 : La dépendance à la température d'Énergie interne E pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	59
Figure III 18 : La dépendance à la température de l'énergie libre pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	59
Figure III 19 : La dépendance à la température de l'Entropie pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	60
Figure III 20 : La dépendance à la température de la capacité thermique pour $\text{CsAuCl}_3$ .....	60
Figure IV 1 : Maille unitaire de $\text{CsPbCl}_3$ et $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ illustrant la comparaison structurelle entre la basique et double pérovskite.....	66
Figure IV 2 : La super cellule optimisée de $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ double perovskite. Les ions Cs, Tl, Bi et Cl sont représentés en bleu, gris, rose et vert respectivement...	67
Figure IV 3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .....	69
Figure IV 4 : Structure de bande électronique pour $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .....	71
Figure IV 5 : Densité d'états pour $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .....	72
Figure IV 6 : Densité de charge électronique en 2-D pour $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .....	73
Figure IV 7 : (a) $\epsilon_1(\omega)$ réel et (b) partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ . (c) la réflectivité $R(\omega)$ , (d) l'absorption $\alpha(\omega)$ , (e) la fonction de perte $L(\omega)$ et (f) l'indice de réfraction du $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .....	74
Figure IV 8 : Dépendant de la pression (a) structure de bande électronique et (b) absorption $\alpha(\omega)$ du composé $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .....	75

## **LISTE DES TABLEAUX et FIGURES**

---

<b>Figure V 1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>82</b>
<b>Figure V 2 : Structure de bande électronique pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>84</b>
<b>Figure V 3 : Densité d'états pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>85</b>
<b>Figure V 4 : Densité de charge électronique en 2-D pour Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>86</b>
<b>Figure V 5 : <math>\epsilon_1(\omega)</math> réel et (b) partie imaginaire <math>\epsilon_2(\omega)</math> de la fonction diélectrique, la réflectivité <math>R(\omega)</math>, l'absorption <math>\alpha(\omega)</math>, la fonction de perte <math>L(\omega)</math> et l'indice de réfraction du Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>87</b>
<b>Figure V 6 : Le module de compressibilité (B) 3D et 2D pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>89</b>
<b>Figure V 7 : Le module de Young 3D et 2D pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>89</b>
<b>Figure V 8 : structure de bande des phonons et densité d'état partiel des phonons (PDOS) pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.....</b>	<b>91</b>

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉROVSKITES</b>	
I.1 Histoire des pérovskites.....	5
I.2 Structure cristalline des perovskites.....	7
I.3 Les doubles pérovskites.....	9
I.4 Le composé de bismuth $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ à Valence - Mixte $\text{BaBiO}_3$ .....	10
I.5 Les Pérovskites aux halogénures.....	11
I.6 Les doubles pérovskites aux halogénures.....	12
I.7 Les composé pérovskites halogénure à base d'Or valence - mixte $\text{CsAuX}_3$ .....	13
I.8 Les composé pérovskites halogénure Valence - Mixte $\text{CsTlX}_3$ .....	14
I.9 Conclusion.....	15
References.....	16
<b>Chapitre II: MÉTHODE DE CALCULS</b>	
II.1 Introduction.....	21
II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	22
II.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock .....	23
II.4 La théorie fonctionnelle de la densité DFT.....	25
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	25
II.4.2 L'approche de Kohn-Sham.....	27
II.4.3 Le potentiel d'échange-corrélation.....	28
II.4.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
II.4.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	32
II.4.6 Ondes planes augmentées plus orbitale locale (APW+lo).....	32
II.4.7 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	33
II.5 Le code de calcul WIEN2k.....	34
II.6 Conclusion.....	36
References.....	37
<b>Chapitre III : Valence - mixte du Halide Perovskites <math>\text{CsMCl}_3</math> (M=Tl, Au)</b>	
III.1 Introduction.....	41
III.2 Structure cristallographique.....	41
III.3 Détail de calcul.....	42
III.4 Résultats et Discussions .....	43
III.4.1 Propriétés structurales.....	43

III.4.2 Propriétés électroniques de CsMCl <sub>3</sub> (M=Tl, Au).....	46
III.4.3 Propriétés optiques de CsMCl <sub>3</sub> (M=Tl, Au).....	50
III.4.4 Propriétés élastiques de CsMCl <sub>3</sub> (M=Tl, Au).....	52
III.4.5 Propriétés Vibrationnel et stabilité de CsAuCl <sub>3</sub> .....	57
III.5 conclusion.....	60
References.....	62
<b>Chapitre IV: Effet de pression sur l'halogénure double pérovskite Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub></b>	
IV.1 Introduction.....	65
IV.2 Structure cristallographique.....	65
IV.3 Détail de calcul.....	66
IV.4 Résultats et Discussions .....	67
IV.4.1 Propriétés structurales.....	67
IV.4.2 Propriétés électroniques de Cs <sub>2</sub> TlBiCl <sub>6</sub> .....	69
IV.4.3 Propriétés optiques de Cs <sub>2</sub> TlBiCl <sub>6</sub> .....	72
IV.4.4 Propriétés élastiques de Cs <sub>2</sub> TlBiCl <sub>6</sub> .....	74
IV.5 conclusion.....	75
References.....	76
<b>Chapitre V: Chlorure de césium-argent-or (III) Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub></b>	
V.1 Introduction.....	79
V.2 Détail de calcul.....	79
V.3 Résultats et Discussions.....	80
V.3.1 Propriétés structurales .....	80
V.3.2 Propriétés électroniques de Cs <sub>2</sub> AgAuCl <sub>6</sub> .....	83
V.3.3 Propriétés optiques de Cs <sub>2</sub> AgAuCl <sub>6</sub> .....	85
V.3.4 Propriétés élastiques de Cs <sub>2</sub> AgAuCl <sub>6</sub> .....	86
V.3.5 Propriétés Vibrationnel et stabilité de Cs <sub>2</sub> AgAuCl <sub>6</sub> .....	89
V.4 conclusion.....	90
References.....	91
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>94</b>



# **Introduction générale**

## Introduction générale

Au cours des dernières années, les matériaux pérovskites halogénures à base de plomb ont reçu beaucoup d'attention dans la composition des dispositifs utilisés dans les cellules solaires en raison de leurs nombreux avantages pour les applications optoélectroniques<sup>1-4</sup>. En plus, ces matériaux ont une bande interdite dans la région visible avec une forte absorption dans cette région<sup>5</sup>. Par conséquent, ces matériaux sont comparables aux cellules solaires en silicium commerciales telles que  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .<sup>1,6</sup> Cependant, le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  n'est pas stable dans l'environnement et le Pb est un toxique<sup>1,6</sup>. Pour éviter ce problème, substitution partielle du cation  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  par Cs ou Rb, et substitution partielle de I par Br, pour améliorer la stabilité<sup>6</sup>. De plus, la substitution de  $\text{Pb}^{+2}$  par  $\text{Sn}^{+2}$  pour réduire la toxicité, ou en explorant le tableau périodique pour d'autres remplacements appropriés de Pb<sup>6</sup>.

Parmi les alternatives les plus importantes proposées se trouve la double perovskite halogénure dont la formule chimique est  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ , où A est +1 état d'oxydation, X = (Cl, Br ou I), tandis que B et B' sont +1 et +3 éléments ou vice versa<sup>1,6</sup>, tels que le composé  $\text{Cs}_2\text{Ag}^{\text{I}}\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6$  a une bande interdite indirecte de 1,95 eV est dans la région visible<sup>7</sup>, et le composé  $\text{Cs}_2\text{Ag}^{\text{I}}\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  est une alternative appropriée aux matériaux de plomb en raison de la stabilité relative et de la non-toxicité<sup>1</sup>, en plus d'avoir une bande gap dans la région visible<sup>1</sup>.

Cette thèse, s'inscrit dans le domaine de la théorie à l'échelle atomique des propriétés des solides, afin d'étudier une famille de pérovskite de grande importance dans le domaine des applications photovoltaïques appelées les double halides pérovskite.

Dans le premier chapitre, on rappelle une synthèse bibliographique concernant les matériaux de structure type pérovskite, et sur les composés cible.

On présente dans le deuxième chapitre l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressés plus particulièrement à des matériaux halides pérovskite à base d'atome M valence - mixte  $\text{CsMCl}_3$ , où les sites M sont occupés par des éléments (Tl, Au), est une famille de matériaux largement étudiée par les chercheurs comme un supraconducteur potentiel à haute température  $T_C$  avec un dopage approprié et sous pression<sup>8</sup>. En plus de ça, il est considéré comme un candidat important pour les applications des cellules solaires car il possède une bande interdite indirecte située dans le domaine visible.

Nous avons utilisé le programme Wien2k<sup>9</sup> qui utilise la méthode dite « tout électrons » dans le but de calculer les propriétés structurales, électronique, mécaniques et optiques de nos matériaux, et le code ABINIT pour calculer les dispersions de phonons et les propriétés élastiques<sup>10</sup>.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus pour le matériau étudié Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub>, par les deux méthodes utilisées FP-LAPW et la méthode des pseudo potentiels PW-PP, les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optique sont exposés et commentés. Nous étudions également l'effet de la pression sur les propriétés optiques du système Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub> pour des performances optimales dans les dispositifs de cellules solaires.

Le cinquième chapitre, représente la raison d'être de cette thèse est d'étudier la possibilité du matériau Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub> dans les applications de cellules solaires, ainsi que la stabilité de ce matériau dans le groupe d'espace tétragonal I4/mmm, en étudiant les propriétés structurales, mécaniques, vibrationnelles, électroniques et optiques de la pérovskite double halogénure Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub> dans la phase tétragonale I4/mmm, en utilisant les techniques FP-LAPW et PW-PP, à partir de calculs ab initio basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Enfin, une brève conclusion est proposée avec une perspective comprenant des résultats préliminaires pour les double halides pérovskite, qui devrait être actif sous irradiation à la lumière visible. Nos calculs DFT confirment la réduction de la bande interdite lorsqu'une pression externe est appliquée.

### References

1. Zhou, J., Rong, X., Molokeyev, M. S., Zhang, X. & Xia, Z. Exploring the transposition effects on the electronic and optical properties of Cs<sub>2</sub>AgSbCl<sub>6</sub>: Via a combined computational-experimental approach. *J. Mater. Chem. A* **6**, 2346–2352 (2018).
2. Kangsabanik, J., Ghorui, S., Aslam, M. & Alam, A. Optoelectronic Properties and Defect Physics of Lead-free Photovoltaic Absorbers Cs<sub>2</sub>Au<sup>I</sup>Au<sup>III</sup>X<sub>6</sub> (X= I, Br). *Phys. Rev. Appl.* **13**, 1–10 (2020).
3. Bhawna *et al.* Spontaneous anion-exchange synthesis of optically active mixed-valence Cs<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>I<sub>6</sub>perovskites from layered CsAuCl<sub>4</sub>perovskites. *Chem. Commun.* **57**, 1478–1481 (2021).
4. Yin, W. J. *et al.* Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **12**, 442–462 (2019).
5. Savory, C. N., Walsh, A. & Scanlon, D. O. Can Pb-Free Halide Double Perovskites Support High-Efficiency Solar Cells? *ACS Energy Lett.* **1**, 949–955 (2016).

6. Filip, M. R., Liu, X., Miglio, A., Hautier, G. & Giustino, F. Phase Diagrams and Stability of Lead-Free Halide Double Perovskites  $\text{Cs}_2\text{BB}'\text{X}_6$ : B = Sb and Bi, B' = Cu, Ag, and Au, and X = Cl, Br, and I. *J. Phys. Chem. C* **122**, 158–170 (2018).
7. Slavney, A. H., Hu, T., Lindenberg, A. M. & Karunadasa, H. I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2138–2141 (2016).
8. Retuerto, M. *et al.* Synthesis and properties of charge-ordered thallium halide perovskites,  $\text{CsTl}^{+}_{0.5}\text{Tl}^{3+}_{0.5}\text{X}_3$  (X = F or Cl): Theoretical Precursors for Superconductivity? *Chem. Mater.* **25**, 4071–4079 (2013).
9. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. wien2k. *An Augment. Pl. wave+ local orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop.* **60**, (2001).
10. Gonze, X. *et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582–2615 (2009).



# **Chapitre I**

## **GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉROVSKITES**

## I.1 Histoire des pérovskites

Le terme « pérovskite » est originaire comme le nom du minéral dont la formule empirique est  $\text{CaTiO}_3$ . La perovskite minérale a été découverte en 1839 par le chimiste allemand et minéralogiste Gustav Rose, vraisemblablement découvert lors d'une expédition dans une région éloignée de l'Empire russe (Ural). Il a été nommé d'après Lev Alexeevitch Perovsky (1792-1856) un dignitaire russe qui occupait les postes de secrétaire de l'Intérieur et directeur du cabinet impérial<sup>1</sup>. Ces dernières années, le terme pérovskite est utilisé pour décrire de nombreux composés qui adoptent une structure cristalline similaire à  $\text{CaTiO}_3$ . Chaque élément du tableau périodique jusqu'au plutonium, à l'exception du béryllium, du phosphore et des gaz nobles<sup>2,3</sup> peut adopter la structure des pérovskites. Le développement des Pérovskites ne s'est pas restreint aux oxydes inorganiques 3D et 2D, avec entre autres les Pérovskites halogénées. Dès 1884, est rapportée la synthèse de la première Pérovskite halogénée  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ <sup>4</sup>. Dans la littérature plus ancienne, les composés  $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}'^{\text{III}}\text{X}_6$  ordonnés comme rock-salt sont appelés elpasolites, ces matériaux sont connus depuis la fin du 19<sup>th</sup> siècle et sont antérieurs au développement de la diffraction des rayons X. Le premier rapport semble être la découverte en 1885<sup>4</sup>. Le composé  $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$  a été synthétisé en 1893<sup>4</sup>. Cependant, ce n'est qu'en 1957 et 1958 que les structures et la propriété de photoconductivité de ces Pérovskites  $\text{CsPbX}_3$  ont été révélées<sup>5,6</sup>. En 1978, ce sont les premières Pérovskites 3D hybrides halogénées  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$  (avec  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) qui sont publiées<sup>7</sup>.

La première synthèse directe signalée d'une halide double perovskites remonte à 1922 avec la synthèse de  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ <sup>8</sup>. Avec la découverte des rayons X et l'introduction de la cristallographie aux rayons X, les structures atomiques de plusieurs double perovskites ont été déterminées, bien que le groupe spatial ait été mal attribué en 1932<sup>9</sup>, et  $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  en 1938<sup>10</sup>. Jusque dans les années 1970, des études supplémentaires sur les elpasolites étaient en grande partie structurelles<sup>11,12</sup>. À la fin des années 1960 et au début des années 1970,  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  a été étudié dans le cadre de l'intérêt général pour la valence mixte à cette époque<sup>13</sup>. Toujours dans les années 1970, il a été reconnu que les structures d'elpasolite fluorure et chlorure étaient d'excellentes plates-formes pour étudier des ions lanthanides relativement isolés dans des champs de ligand octaédriques, ce qui a donné lieu à plusieurs articles sur les propriétés magnétiques et la structure électronique de l'elpasolite<sup>14,15</sup>. Cette symétrie de site octaédrique isolée a également conduit à l'utilisation d'elpasolites comme matériaux hôtes pour les lanthanides luminescents et les dopants de métaux de transition à partir de la fin des années 1980 et pendant plusieurs décennies<sup>16,17</sup>. Les elpasolites d'or,  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$ ,

ont connu un regain d'intérêt dans les années 1990 après la découverte de la supraconductivité dans  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}}\text{O}_6$  une autre double pérovskite à valence mixte<sup>18</sup>. Bien qu'une transition semi-conducteur à métal ait été observée dans  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_6$  à haute pression<sup>19</sup>, suspectée d'être associée à la comproportionation de  $\text{Au}^{\text{I}}$  et  $\text{Au}^{\text{III}}$  à  $\text{Au}^{\text{II}}$ ,<sup>20</sup> jusqu'à présent aucune supraconductivité n'a été observée. Les travaux en cours sur les halide double perovskites sont dus à leurs similitudes avec les pérovskites simples aux halogénures de plomb. L'intérêt pour les pérovskites aux halogénures de plomb a commencé en 2009 avec le rapport d'une cellule solaire sensibilisée par un colorant efficace à 3,8% qui utilisait la pérovskite  $(\text{MA})\text{PbI}_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) comme colorant photo actif<sup>21</sup>. Malgré que ce rapport ait été le premier à incorporer une pérovskite d'iodure de plomb dans un dispositif photovoltaïque réel, la photoconductivité élevée de ces matériaux avait été notée dès les années 1950<sup>6</sup>, et leur utilisation dans les cellules solaires proposée au début des années 2000<sup>22</sup>. Après cette première démonstration, l'intérêt pour les pérovskites aux halogénures de plomb a grimpé en flèche, produisant une explosion de rapports au cours de la décennie suivante. En plus de propulser l'efficacité de conversion - puissance des cellules solaires à pérovskite à jonction unique à son pic actuel de 23 %<sup>23</sup>. Cette vague de recherche a également étendu l'utilité des halide pérovskites à d'autres applications optoélectroniques telles que les light-emitting diodes<sup>24</sup>, les lasers<sup>25</sup> et la détection des rayons X et des rayons  $\gamma$ <sup>26,27</sup>.

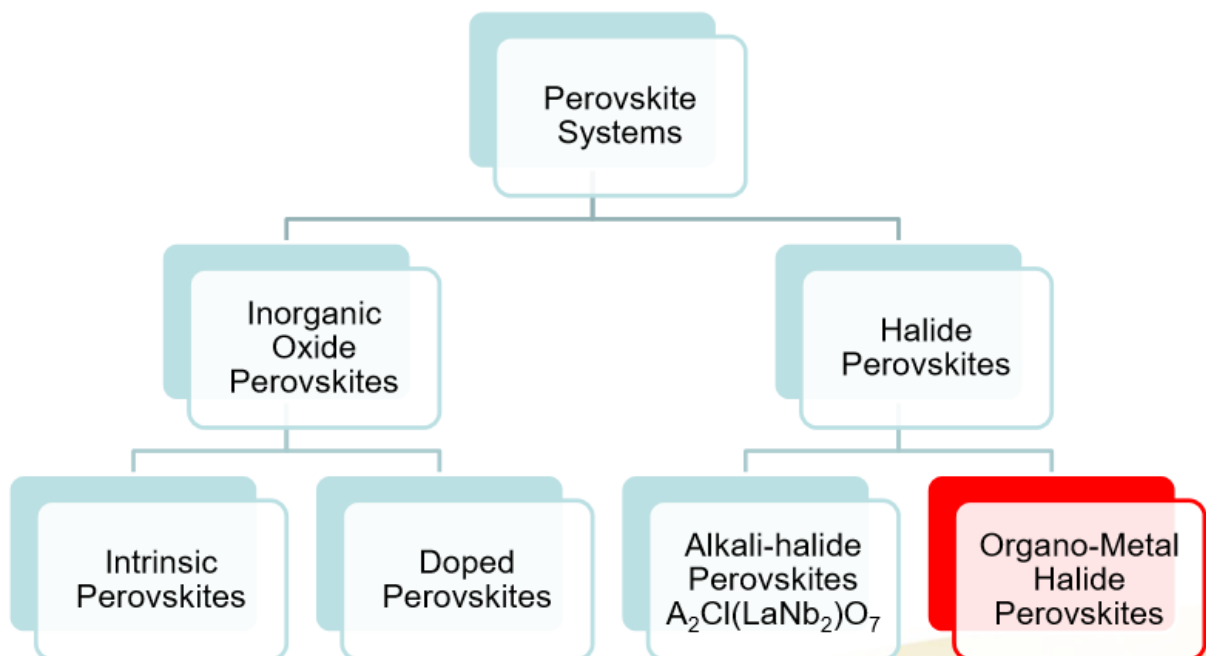


Figure I 1 : Classification du système pérovskite

## I.2 Structure cristalline des perovskites

Les composés de formule chimique générale  $ABO_3$  sont appelés composés pérovskites. La maille élémentaire d'une pérovskite idéale est cubique  $Pm\bar{3}m$ , la Fig. I 2 montre la structure pérovskite  $ABO_3$ , avec un paramètre de maille de l'ordre de 3.9 Å (7.37 Bohr). La stabilité de la structure pérovskite dépend de quatre facteurs :

1. Équilibre de charge : La charge globale de la structure pérovskite est équilibrée par une combinaison appropriée d'anions chargés positivement et d'oxygène chargé négativement. En général, les ions du site A et les ions du site B possèdent respectivement la charge 2+ et 4+ afin d'équilibrer la charge 6- présentée par les trois atomes d'oxygène.
  - ✓ Les cations A occupent les sommets des cubes et sont entourés par 12 anions dans une coordination octaédrique.
  - ✓ Les cations B occupent les centres des cubes et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique.
  - ✓ Les anions X occupent le centre de chaque face des cubes et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A<sup>28</sup>.
2. Équilibre du nombre d'atomes (stœchiométrie) : Le rapport des atomes doit être maintenu à une proportion de 1:1:3 occupant les positions au site A, site B et site O, respectivement. Le nombre total d'atomes par unité de formule est également maintenu par 5.
3. Équilibre de l'oxygène : une très petite quantité d'oxygène perdu de l'ensemble du composé peut entraîner un déséquilibre partiel de la charge au site A ou au site B. Afin d'éviter de tels défauts, l'oxygène doit être équilibré de manière égale.
4. Équilibre des rayons ioniques (facteur de tolérance) : Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. Le facteur de tolérance ( $\tau$ ) de la formule pérovskite ne permet pas de remplacer tous les anions au site A ou au site B. Ce paramètre détermine si une combinaison est stable ou non pour la structure  $ABO_3$ , il est défini de la manière suivante<sup>29,30</sup> :

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques des cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène, relevés dans les tables de Shanon et Prewitt<sup>31</sup>. La valeur de  $\tau$

comprise entre 0,8 et 1,1 n'est autorisée que pour la structure minérale pérovskite<sup>29,32,33</sup>. Par conséquent, les anions des sites A et B doivent être sélectionnés de telle manière que leur rayon ionique satisfasse cette limite de tolérance.

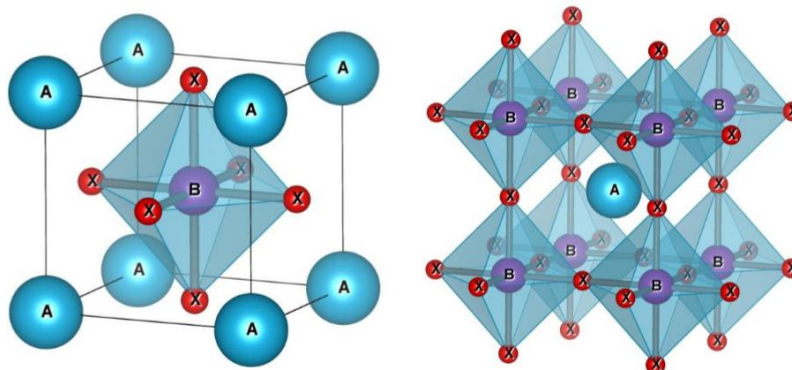


Figure I 2: Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite  $ABX_3$  cubique. a) atome B à l'origine (octaèdres  $BX_6$  représentés), b) atome A à l'origine de la maille.

Cependant, il existe un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description ( $A^{II}B^{IV}O_3$ ) correspond à la composition de référence  $CaTiO_3$  dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions  $A^{III}B^{III}O_3$  et  $A^I B^V O_3$  sont également connues depuis longtemps [Wels 1962, Ward 1966].

Tableau I 1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [Philipp 2003]

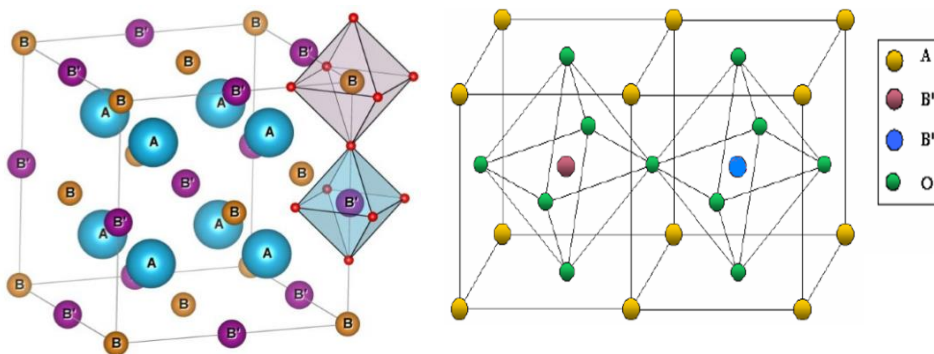
	0,75 < t < 1,06			
	<b>pérovskite</b>			
t < 0,75 <b>ilménite</b>	0,75 < t < 0,96	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06	t > 1,06 <b>hexagonal</b>
	distorsion orthorhombique	distorsion rhomboédrique	Cubique	

### I.3 Les doubles pérovskites

Une structure de pérovskite complexe dans laquelle l'élément du site B est remplacé par deux éléments différents (B' et B'') est généralement connue sous le nom de structure de double pérovskite  $A_2B'B''O_6$ .<sup>34</sup> Le site A peut occuper des métaux alcalino-terreux (Ca, Ba, W, Cr et Sr), tandis que les métaux de transition (tels que Ni, Fe et Co) sont souvent placés dans les sites B' et B'', les deux métaux de transition B' et B'' entourés par les anions oxyde formes des octaèdres  $B'O_6$  et  $B''O_6$  joints par les sommets (*Figure.13*). Ici, la substitution est effectuée de telle manière que la charge globale et le nombre d'atomes par unité  $ABO_3$  restent inchangés. Afin de remplir la condition ci-dessus deux types différents de combinaisons basées sur la proportion d'éléments B' et B'' sont généralement autorisés.

1. La proportion égale d'éléments B' et B'' (1 : 1 système - Généralement appelée structure double pérovskite) : ici, les éléments B' et B'' contribuent de manière égale à équilibrer les atomes par unité de formule. C'est-à-dire  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ . Dans cette vue, les états de charge autorisés pour les éléments de site B' et B'' sont respectivement 2+ et 6+ ou 3+ et 5+ ou 4+ et 4+, etc. ainsi la charge moyenne devient 4+ sur le site B. Le facteur de tolérance pour le cas 1:1 est donné par<sup>30</sup>:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left( \left( \frac{r_{B'} + r_{B''}}{2} \right) + r_O \right)}$$



*Figure 13: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $A_2B'B''O_6$ ), les cations A sont situés au centre de chaque cellule.*

2. La proportion inégale d'éléments B' et B'' (1:2) systèmes, ici la contribution de l'élément B'' est double de l'élément B' pour équilibrer le nombre d'atomes par unité de formule.  $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ . Dans cette vue, les états de charge autorisés pour les éléments de site B' et B'' sont respectivement 2+ et 5+ (c'est-à-dire  $2 \times 1/3 + 5 \times 2/3 = 4+$ ) ou 4+ et 4+, etc. la

charge moyenne devient 4+ au site B. Le facteur de tolérance pour le cas des systèmes 1:2 est donné par ;

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left( \left( \frac{r_{B'} + 2r_{B''}}{3} \right) + r_O \right)}$$

#### I.4 Le composé de bismuth $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ à Valence - Mixte $\text{BaBiO}_3$ :

Dans ce travail, nous recherchons spécifiquement une classe de composés  $\text{BaBiO}_3$ , un composé de type pérovskite avec le réseau tridimensionnel de  $\text{BiO}_6$  octaédrique de la Fig. I4 (a). Dans BBO, la valence nominale de Bi est 4+, indiquant que l'orbite 6s a un électron. D'après une théorie de bande classique, BBO devrait montrer un comportement métallique en raison de l'état à moitié rempli de l'orbite 6s. Cependant, en réalité,  $\text{Bi}^{4+}$  est ignoré et le composé parent contient des cations à valence mixte Bi (états  $\text{Bi}^{3+}$  ( $6s^2$ ) et  $\text{Bi}^{5+}$  ( $6s^0$ )). Scholder et al<sup>35</sup>. Supposé que les états d'oxydation sont  $\text{BaBi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{O}_3$  ou  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$  apparemment, parce que  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$ , mais pas  $\text{Bi}^{4+}$ , sont connus pour exister dans les oxydes. Une hypothèse similaire a également été faite par un certain nombre de travailleurs russes<sup>36,37</sup>. Par conséquent, bien que Bi(1) et Bi(2) soient chacun coordonnés à six oxygènes dans un arrangement octaédrique légèrement déformé, les distances Bi-O sont différentes pour les deux cations bismuth, la distorsion octaédrique est inclinée pour rendre la distance de liaison  $\text{Bi}^{3+}\text{-O}$  supérieure à la distance de liaison  $\text{Bi}^{5+}\text{-O}$ <sup>38</sup>. Cette distorsion peut également être décrite comme une alternance "breathing in" et "breathing out" des octaèdres  $\text{BiO}_6$ . La séparation de charge dans  $\text{BaBiO}_3$  est largement acceptée dans la littérature. Ce mode de "breathing" conduit à une instabilité structurale de ce composé.

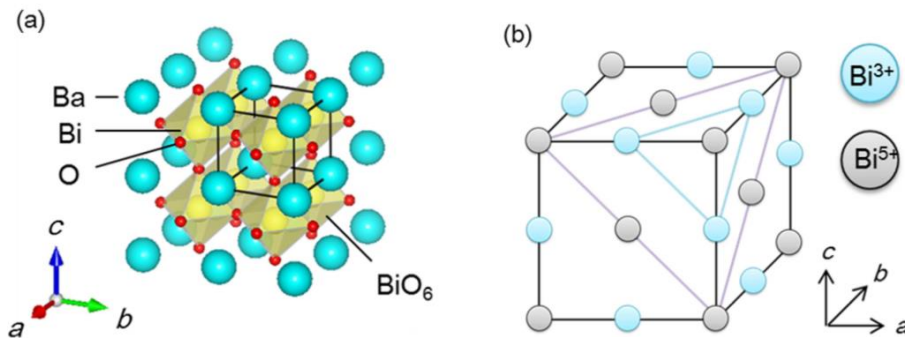


Figure I 4: (a) Structure cristalline de  $\text{BaBiO}_3$ , le cubique noir indique une cellule unitaire. (b) Déplacement de  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$  dans BBO

### I.5 Les Pérovskites aux halogénures

Les pérovskites halogénées possèdent la formule chimique  $ABX_3$ , où A est un cation organique monovalent (comme méthyl ammonium ( $MA^+=CH_3NH_3^+$ ), formamidinium ( $FA^+=CH(NH_2)_2^+$ ) ou un cation inorganique (par exemple  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ), le site B par un cation divalent électropositif, et le site X de la structure pérovskite est occupé par des contre-ions halogénures ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ).<sup>39</sup>

Par conséquent, de nombreux chercheurs se sont efforcés de construire des modèles prédisant la formabilité de la pérovskite. Muller & Roy (1974) ont proposé de tracer une « carte structurale » qui prend les rayons ioniques de A et B comme coordonnées pour étudier la distribution des différentes structures cristallines pour les systèmes  $A^I B^V O_3$  et  $A^{II} B^{IV} O_3$  et  $A^{III} B^{III} O_3$  séparément. Bien que la carte structurale  $r_A-r_B$  de Muller & Roy (1974) se soit avérée utile pour la séparation structurale grossière, les régions bordant différents types structurels ne sont pas bien définies (Giaquinta & Loye, 1994). Afin de résoudre ce problème, Giaquinta & Loye (1994) ont proposé une nouvelle carte structurale principalement pour le groupe  $A_2O_3-B_2O_3$ , qui repose sur la combinaison des rayons ioniques et des ionicités de liaison.

Lufaso & Woodward (2001) ont développé le logiciel SPuDS pour prédire les structures cristallines des pérovskites, qui déforme la structure pour minimiser l'indice d'instabilité global, tout en maintenant des octaèdres rigides. En Chine, un groupe de scientifiques (Ye et al., 2002) a utilisé la méthode de la reconnaissance des formes et des paramètres atomiques pour étudier les régularités de la formation des pérovskites. Leur modèle contient sept paramètres atomiques, dont les rayons des ions A et B, les électronégativités des ions A et B, et le nombre d'électrons d de l'ion B. Il est intéressant de discuter de l'effet du facteur de tolérance et du facteur octaédrique sur la formabilité des pérovskites d'halogénures complexes. Il est bien connu (Hagemuller, 1985) que le facteur de tolérance est un facteur clé régissant la formabilité des pérovskites d'halogénures ternaires, et sa valeur varie entre 0,76 et 1,13. (excluant le  $CsBeF_3$  anormal).

Le système avec un facteur de tolérance trop faible ( $< 0,85$ ) ou deux élevé ( $> 1,11$ ) ne peut jamais former une structure pérovskite. Cependant, cela ne signifie pas que le système avec un facteur de tolérance approprié a définitivement une structure pérovskite ; en fait, de nombreux systèmes existent avec des valeurs de facteurs de tolérance dans cette gamme qui ne peuvent pas former de pérovskites. Ensuite, le focus se déplace vers le facteur octaédrique. Selon le modèle simple de la liaison ionique (Roher, 2001), si l'anion X et le cation B peuvent former la structure octaédrique de coordination sextuple  $BX_6$ , le rapport de rayon  $r_B/r_X$  devrait être compris entre 0,414 et 0,732. il existe de nombreux systèmes dans lesquels les valeurs sont comprises entre 0,414 et 0,732, mais ils ne peuvent pas former de pérovskites, une valeur la plus basse du

facteur octaédrique (0,442), si  $\mu < 0,442$ , existe réellement, de sorte qu'une pérovskite stable ne peut pas être attendue même si ce système a un facteur de tolérance très favorable. Cela peut s'expliquer comme suit : dans les pérovskites, l'octaèdre  $BX_6$  est l'unité de base ; si elle est trop petite, cette unité peut devenir instable, tout comme la pérovskite. La discussion mentionnée ci-dessus peut impliquer que le facteur octaédrique est également une condition nécessaire mais non suffisante pour la formation de la structure pérovskite dans les systèmes halogénures complexes  $AX - BX_2$ . Si l'on utilise ces deux facteurs pour construire la carte structurale bidimensionnelle, un modèle prédictif efficace de formabilité peut être obtenu. Le facteur de tolérance et le rapport de rayon ils sont défini de la manière suivante: <sup>39</sup>

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

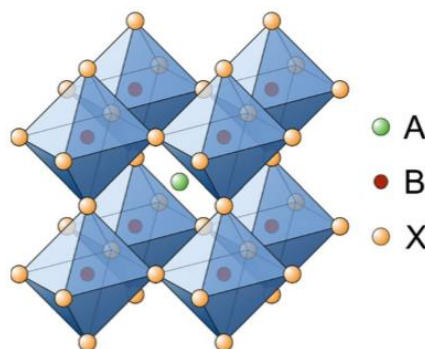


Figure I 5 : Structure cristalline des pérovskites aux halogénures métalliques de type  $ABX_3$

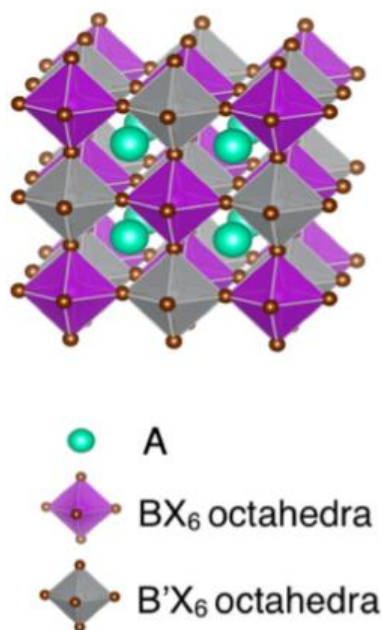
### I.6 Les doubles pérovskites aux halogénures

Les doubles pérovskites représentent la structure employant deux types de cations différents dont les formules sont  $AA'B_2X_6$  ou  $A_2BB'X_6$ .<sup>40</sup> Premier type  $A_2BB'X_6$ , le site A peut occuper des éléments alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) ou un cation organique monovalent, X est l'un des halogénures, et B, B' sont +1, +3 éléments ou vice versa<sup>41</sup>. La structure cristalline (Figure I 6) est formée par des octaèdres à coins partagés avec des atomes B ou B' aux centres et des atomes X aux coins. Les centres B et B' sont classés comme deuxièmes voisins sur le sous-réseau de cations cubiques simples et les atomes A sont au centre de huit octaèdres voisins. Le facteur octaédrique est défini comme le rapport entre les rayons de Shannon moyens des cations (B,B') pour une coordination d'ordre 6 et le rayon de Shannon de l'anion X pour une coordination d'ordre 6. Le facteur de tolérance est calculé en remplaçant le rayon B dans l'expression standard du facteur de tolérance de pérovskite par le rayon moyen de (B,B'). Pour les composés pérovskites, le facteur octaédrique est utilisé empiriquement pour prédire la formation de

l'octaèdre  $BX_6$ , et le facteur de tolérance est utilisé empiriquement pour prédire la formation et la distorsion de la structure pérovskite. Dans la structure à double pérovskite  $A_2BB'X_6$ , Pour chaque matériau, le facteur octaédrique  $\mu$  et le facteur de tolérance  $\tau$  sont calculés comme:

$$\mu = \frac{r_B + r_{B'}}{2R_X} \quad \tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left( \left( \frac{r_B + r_{B'}}{2} \right) + r_O \right)}$$

On peut combiner le facteur octaédrique et le facteur de tolérance pour prédire la formation et la distorsion de la structure.



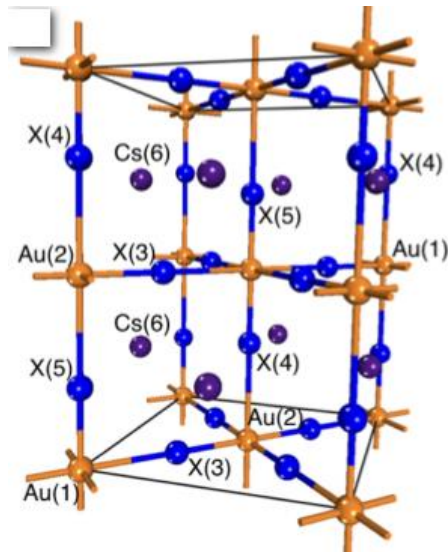
*Figure I 6: Structure cristalline du composé double pérovskite cubique de composition  $A_2BB'X_6$ .*

### I.7 Les composé pérovskites halogénure à base d'Or $Au^+/Au^{3+}$ Valence - Mixte $CsAuX_3$ :

Un remplacement du cation B divalent dans le pérovskites  $ABX_3$  peut être réalisé par une approche à valence mixte dans laquelle des cations monométalliques existent sous des formes mono- et trivalentes, ce qui a été rapporté pour le thallium toxique et les pérovskites prometteuses aux halogénures d'or. Il a été révélé que la cellule unitaire de cette pérovskite comprend un octaèdre allongé avec Au (III) et un octaèdre compressé avec Au (I), qui forment tridimensionnelle métal-halogène. Pour les pérovskites doubles  $A_2BB'X_6$  le facteur  $\tau$  peut être étendu en utilisant la valeur moyenne de  $r_i$  pour les ions B et B'. Selon les travaux de Goldschmidt la stabilité est trouvée si  $0,825 < \tau < 1,059$  et  $r_A > r_B$  par définition. L'estimation de  $\tau$  pour  $Cs_2Au^I Au^{III} X_6$  avec  $X = Cl, Br$  et  $I$  est de 0,843, 0,836 et 0,827 respectivement, ce résultat suggère la stabilité de ce type de double pérovskite. Il est intéressant de prendre en compte un travail récent de Bartel et al<sup>42</sup>, où un nouveau facteur de tolérance pour les pérovskites :

$$\tau' = \left( \frac{r_X}{r_B} \right)^{n_A} - n_A \left[ n_A - \frac{\left( \frac{r_A}{r_B} \right)}{\ln \left( \frac{r_A}{r_B} \right)} \right]$$

Où  $n_A$  est l'état d'oxydation de A (dans notre cas  $A = \text{Cs}$ , alors +1). La stabilité est prédite si  $\tau < 4,18$ . La tolérance calculée  $\tau$  pour  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$  avec  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  et  $\text{I}$  donne 4,31, 4,45 et 4,67, respectivement, suggérant que ces doubles pérovskites sont instables contrairement à la prédiction du facteur de tolérance de Goldschmidt. Cet écart de stabilité prédit par les facteurs  $\tau$  et  $\tau'$  pourrait être lié à la nature de ces facteurs :  $\tau$  est dérivé de contraintes géométriques qui permettent d'évaluer si une éventuelle structure est susceptible de se former,  $\tau'$  est une approche basée sur les données formée en considérant les composés  $\text{ABX}_3$ . Selon les travaux de Bartel et al<sup>42</sup>. Le nouveau facteur de tolérance  $\tau'$  est plus robuste pour prédire les composés pérovskites, puisqu'il inclut également le facteur octaédrique ( $r_X/r_B$ ) et l'état d'oxydation de A ; néanmoins,  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  et  $\text{I}$ ) semble contredire la stabilité prédite par  $\tau$ . L'analyse des pérovskites halogénées  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$  étudiées a indiqué que dans tous les cas, la phase la plus stable est la pérovskite tétragonale avec le groupe d'espace  $I4/mmm$  (n° 139)<sup>40</sup>.



*Figure I 7: Cellule unitaire de structures cristallines simulées de pérovskites  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$  de symétrie  $I4/mmm$  (n° 139)*

### I.8 Les composé pérovskites halogénure à base de Tl ( $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ ) Valence - Mixte $\text{CsTlX}_3$ :

Ici, nous montrons que les Tl pérovskite  $(\text{Rb,Cs})\text{Tl}(\text{F,Cl,Br})_3$ , affichent les mêmes caractéristiques électroniques que  $\text{BaBiO}_3$ . Le  $\text{Tl}^{2+}$  nominal présent devrait charger de manière disproportionnée  $\text{Tl}^{3+}$  et  $\text{Tl}^+$  ( $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$  mixte-valent). L'halogénure de thallium pérovskite  $\text{Cs}_2\text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_6 \equiv \text{CsTlCl}_3$  est un composé connu qui a été rapporté une fois dans la littérature<sup>43</sup>,

les autres composés possibles ne sont pas encore rapportés. Pour estimer si la formation d'une pérovskite devrait être possible, ainsi que son degré de distorsion, le facteur de tolérance de Goldschmitt  $\tau$  est une bonne première étape, où  $r_X$ ,  $r_A$  et  $r_B$  sont le rayon de l'anion, le rayon de l'ion du site A, et le rayon de l'ion du site B respectivement,

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

Pour une structure cubique  $Pm\bar{3}m$ , la géométrie exige que  $t = 1$ . Cependant, la structure cubique  $Pm\bar{3}m$  se produit pour  $0,89 < t < 1$ . Pérovskites déformées, où les octaèdres s'inclinent et tournent autour de leurs coins communs pour s'adapter à la taille de l'ion dans la cavité, apparaissent pour  $0,8 < t < 0,89$ . Les composés  $CsTiCl_3$  ont été précédemment préparés sous forme de composés purs :  $CsTiCl_3$  dans un tétragonal ( $I4/m$ ) et cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) un polymorphe de pérovskite<sup>44,45</sup>.

## I.9 Conclusion

Dans ce premier chapitre un état de l'art sur les matériaux pérovskites, nous avons présenté des généralités du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leurs propriétés d'usage. L'intérêt récent pour les doubles pérovskites de type halogénures est dû à leur application dans de nombreux domaines tels que les substrats pour les supraconducteurs à haute  $T_c$ , les dispositifs optoélectroniques, y compris les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les photo détecteurs. En raison de la toxicité du plomb et de l'instabilité des matériaux d'halogénure de plomb, il serait hautement souhaitable de remplacer les pérovskites d'halogénure de plomb par d'autres matériaux qui démontrent également une tolérance aux défauts et de longues durées de vie des supports.

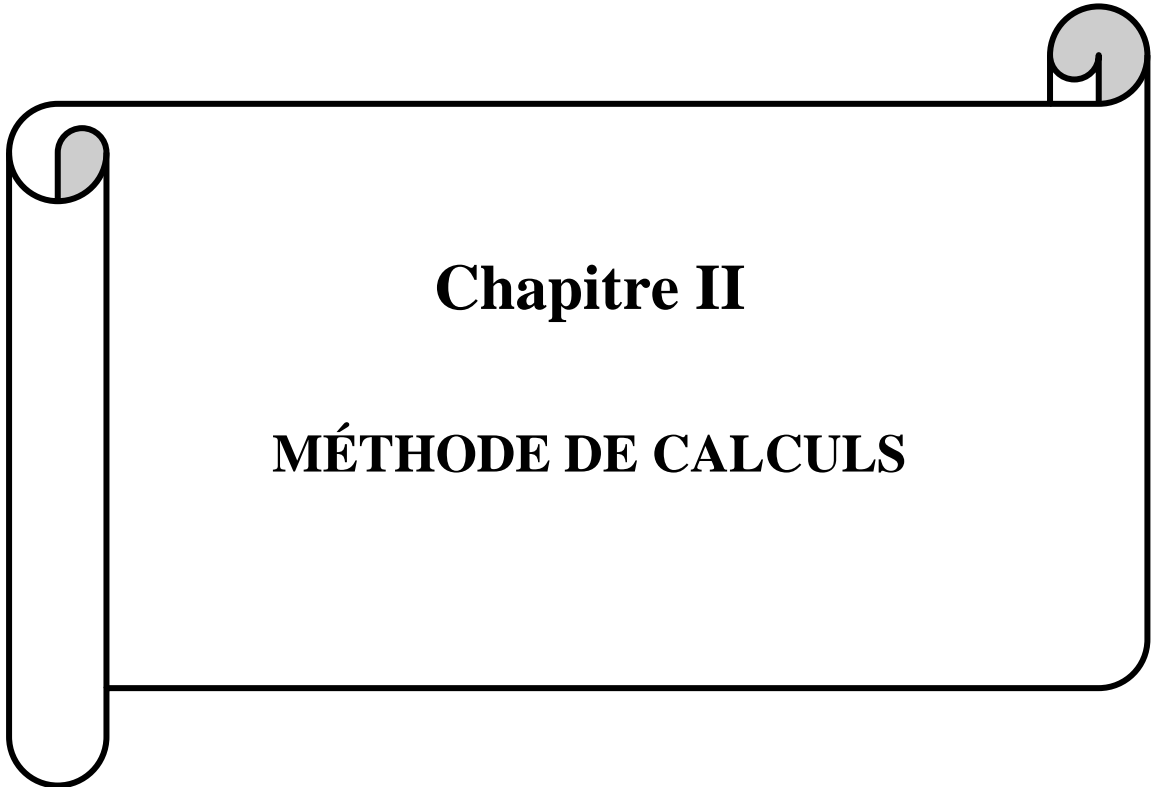
## References

1. Navrotsky, A. & Weidner, D. J. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. *Washingt. DC Am. Geophys. Union Geophys. Monogr. Ser.* **45**, (1989).
2. H. Holleck, J. *Journal of the Less-Common Metals*, 52 (1977) 176 0. **52**, 1977 (1977).
3. Russell, L. E., Harrison, J. D. L. & Brett, N. H. Perovskite-type compounds based on plutonium. *J. Nucl. Mater.* **2**, 310–320 (1960).
4. Smith, M. D., Connor, B. A. & Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chemical Reviews* vol. 119 3104–3139 (2019).
5. Moller, C. A phase transition in caesium plumbochloride. *Nature* **180**, 981–982 (1957).
6. Moller, C. H. R. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides. *Nature* **182**, 1436 (1958).
7. Weber, D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb (II)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **33**, 1443–1445 (1978).
8. Wells, H. L. Some complex chlorides containing gold; III, A new cesium-auric chloride. *Am. J. Sci.* **5**, 414–416 (1922).
9. Menzer, G. Über die Kristallstrukturen der Kryolithgruppe. *Fortschr. Min.* **17**, 61 (1932).
10. Elliott, N. & Pauling, L. The crystal structure of cesium aurous auric chloride,  $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ , and cesium argentous auric chloride,  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ . *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1846–1851 (1938).
11. Knox, K. & Mitchell, D. W. The preparation and structure of  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{NaFeF}_6$  and  $\text{K}_2\text{NaGaF}_6$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 253–258 (1961).
12. Morss, L. R., Siegal, M., Stenger, L. & Edelstein, N. Preparation of cubic chloro complex compounds of trivalent metals:  $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ . *Inorg. Chem.* **9**, 1771–1775 (1970).
13. Robin, M. B. & Day, P. Mixed valence chemistry-a survey and classification. in *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* vol. 10 247–422 (Elsevier,

- 1968).
14. Bucher, E., Guggenheim, H. J., Andres, K., Hull Jr, G. W. & Cooper, A. S. Magnetic properties of some cubic rare-earth elpasolite hexafluorides. *Phys. Rev. B* **10**, 2945 (1974).
  15. Amberger, H.-D., Rosenbauer, G. G. & Fischer, R. D. The electronic structure of highly-symmetrical compounds of the lanthanides and actinides—VII: The electronic Raman spectra of the lanthanide elpasolites of the type Cs<sub>2</sub>NaLn (III) Cl<sub>6</sub>. *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 379–385 (1977).
  16. Aull, B. F. & Jenssen, H. P. Impact of ion-host interactions on the 5d-to-4f spectra of lanthanide rare-earth-metal ions. II. The Ce-doped elpasolites. *Phys. Rev. B* **34**, 6647 (1986).
  17. Combes, C. M., Dorenbos, P., Van Eijk, C. W. E., Krämer, K. W. & Güdel, H. U. Optical and scintillation properties of pure and Ce<sup>3+</sup>-doped Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub> and Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>: Ce<sup>3+</sup> crystals. *J. Lumin.* **82**, 299–305 (1999).
  18. Cava, R. J. *et al.* Superconductivity near 30 K without copper: the Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> perovskite. *Nature* **332**, 814–816 (1988).
  19. Kojima, N., Kitagawa, H., Ban, T., Amita, F. & Nakahara, M. Semiconductor-to-metal and metal-to-metal transitions in the three-dimensional mixed-valence compound Cs<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>I<sub>6</sub> under high pressures. *Solid State Commun.* **73**, 743–745 (1990).
  20. Hafner, S. S., Kojima, N., Stanek, J. & Zhang, L. Divalent gold in perovskite type CsAuI<sub>3</sub>. *Phys. Lett. A* **192**, 385–388 (1994).
  21. A, K., K, T., Y, S. & T, M. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–1 (2009).
  22. Mitzi, D. B., Chondroudis, K. & Kagan, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM J. Res. Dev.* **45**, 29–45 (2001).
  23. Best, N. Research-Cell Efficiency Chart. (2019).
  24. Tan, Z.-K. *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 687–692 (2014).
  25. Xing, G. *et al.* Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.* **13**, 476–480 (2014).

26. Yakunin, S. *et al.* Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites. *Nat. Photonics* **9**, 444–449 (2015).
27. Yakunin, S. *et al.* Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites. *Nat. Photonics* **10**, 585–589 (2016).
28. Mitchell, R. H. Perovskites: Modern and Ancient Almaz Press Inc. *Ontario, Canada* (2002).
29. Priya, S., Ando, A. & Sakabe, Y. Nonlead perovskite materials: Ba (Li<sub>1/4</sub> Nb<sub>3/4</sub>) O<sub>3</sub> and Ba (Cu<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **94**, 1171–1177 (2003).
30. Paschoal, C. W. A. & Diniz, E. M. Computer modeling of Ba<sub>2</sub>RE<sup>3+</sup> NbO<sub>6</sub> (RE<sup>3+</sup>= rare-earth and Y) compounds. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 75901 (2009).
31. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751–767 (1976).
32. Navrotsky, A. Energetics and crystal chemical systematics among ilmenite, lithium niobate, and perovskite structures. *Chem. Mater.* **10**, 2787–2793 (1998).
33. Vickery, R. C. & Klann, A. Crystallographic and Magnetochemical Studies on ABO<sub>3</sub> Group Compounds of Lanthanum and Manganese Oxides. *J. Chem. Phys.* **27**, 1161–1163 (1957).
34. Longo, J. & Ward, R. Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2816–2818 (1961).
35. Scholder, R. & Ganter, K. H. Glaser u. G. Merz. *Z. anorg. allg. Chem* **319**, 375 (1963).
36. Shuvaeva, E. T. & Fesenko, E. G. Synthesis and Structural Studies of Some Perovskites which Contain Bismuth. *SOVIET PHYSICS CRYSTALLOGRAPHY, USSR* vol. 14 926 (1970).
37. Venevtsev, Y. N. Ferroelectric family of barium titanate. *Mater. Res. Bull.* **6**, 1085–1095 (1971).
38. Cox, D. E. & Sleight, A. W. Crystal structure of Ba<sub>2</sub>Bi<sub>3+</sub> Bi<sub>5+</sub> O<sub>6</sub>. *Solid State Commun.* **19**, 969–973 (1976).
39. Hoefler, S. F., Trimmel, G. & Rath, T. Progress on lead-free metal halide

- perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie* **148**, 795–826 (2017).
40. Bajorowicz, B. *et al.* Integrated Experimental and Theoretical Approach for Efficient Design and Synthesis of Gold-Based Double Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **124**, 26769–26779 (2020).
  41. Kangsabanik, J., Ghorui, S., Aslam, M. & Alam, A. Optoelectronic Properties and Defect Physics of Lead-free Photovoltaic Absorbers  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$  (X= I, Br). *Phys. Rev. Appl.* **13**, 1–10 (2020).
  42. Bartel, C. J. *et al.* New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci. Adv.* **5**, eaav0693 (2019).
  43. Ackermann, R. Gemischtvalente Thalliumhalogenide. (2001).
  44. Retuerto, M. *et al.* Hole doping and structural transformation in  $\text{CsTl}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Cl}_3$ . *Inorg. Chem.* **54**, 1066–1075 (2015).
  45. Retuerto, M. *et al.* Synthesis and properties of charge-ordered thallium halide perovskites,  $\text{CsTl}^{+0.5}\text{Tl}^{3+0.5}\text{X}_3$  (X = F or Cl): Theoretical Precursors for Superconductivity? *Chem. Mater.* **25**, 4071–4079 (2013).



## **Chapitre II**

### **MÉTHODE DE CALCULS**

**II.1 Introduction:**

Les propriétés physiques et chimiques des solides reposent sur les électrons entourant les noyaux atomiques et leurs interactions les uns avec les autres en formant des liaisons chimiques. La description microscopique des propriétés chimiques et physiques de la matière est un problème difficile. La collection d'atomes en interaction peut également être affectée par un champ externe. Cet ensemble de particules peut être solide, liquide, gazeux, amorphe, homogène ou hétérogène (molécules en solution, interfaces, adsorbats sur les surfaces). Dans tous les cas, le système est définitivement décrit par un certain nombre de noyaux et d'électrons interagissant par des forces coulombiennes (électrostatiques). En général, l'hamiltonien s'écrit sous la forme: <sup>1</sup>

$$H = -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{z_I z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{z_I}{|R_I - r_i|} \quad (\text{II-1})$$

Avec:  $\mathbf{R}=\{\mathbf{R}_I\}=\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_P$  représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et  $\mathbf{r}=\{\mathbf{r}_i\}=\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

$Z_I$  et  $M_I$  sont les charges et masses nucléaires respectivement. Les électrons sont des fermions, de sorte que la fonction d'onde électronique totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Les noyaux peuvent être des bosons, des fermions ou des particules distinctes, selon le problème particulier examiné. Tous les facteurs sont parfaitement connus et en principe, toutes les propriétés peuvent être dérivées en résolvant l'équation de Schrödinger à plusieurs corps<sup>2</sup>:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (\text{II-2})$$

Où H est l'hamiltonien donnée par la relation suivante :

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \quad (\text{II-3})$$

Ici :  $T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : est l'énergie cinétique d'électrons

$U_{ee}$  : est l'énergie d'interaction entre électrons.

$U_{Ne}$  : est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

$U_{NN}$  : est l'énergie potentielle de la répulsion entre noyaux.

E : est la valeur propre de l'hamiltonien, et qui représente l'énergie totale du système.

$\psi(r, R)$  : la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

Une telle équation ne peut être résolue exactement, sauf pour des systèmes simples, comme un atome d'hydrogène isolé. Afin de résoudre l'équation de Schrödinger avec  $(3P+3N)$  degrés

de liberté, en utilisant l'hamiltonien ci-dessus pour des systèmes réalistes, nous devons réaliser quelques approximations, qui sont listées dans le contexte DFT.

Les opérateurs d'énergie cinétique et potentielle en unité S.I. et en unité atomique sont présentés dans le tableau 1.

Tbleau II 1 : Les unités atomiques

énergie	S.I.units	Atomic unit
T	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$	$-\frac{1}{2}\nabla^2$
$V_{en}$ (Attraction)	$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$	$-\frac{Z}{r_i}$
$V_{ee}$ (Repulsion)	$+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$	$+\frac{1}{r_{ij}}$

## II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation conduit à la séparation des degrés de liberté électroniques et nucléaires. En effet, la masse électronique est nettement inférieure à celle des noyaux. En conséquence, les électrons répondent presque instantanément aux changements de position des noyaux. Une telle approximation a deux conséquences importantes sur l'hamiltonien. Comme les noyaux sont fixes<sup>3</sup>, leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle due aux interactions noyau-noyau devient constante<sup>4</sup>. Ainsi, l'hamiltonien donné dans l'Eq. II-1 est réduit au soi-disant hamiltonien électronique:

$$H_{elec} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \tag{II-4}$$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \tag{II-5}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger avec  $H_{elec}$  donne la fonction d'onde électronique  $\psi_{elec}$ , et l'énergie électronique  $E_{elec}$ . Il faut remarquer que  $\psi_{elec}$  dépend des coordonnées de l'électron, alors que les coordonnées du nucléaire n'entrent que para métriquement. L'énergie totale  $E_{tot}$ , de l'ensemble du système (électrons + noyaux) est alors la somme d'un terme électronique  $E_{elec}$ , et d'un terme nucléaire constant  $E_{nucl}$  donnée par :

$$E_{tot} = (E_{elec} + E_{nucl}) \tag{II-6}$$

Dans l'éq. II-4, l'opérateur  $V_{Ne}$  correspond à un potentiel attractif souvent appelé potentiel externe  $V_{ext}$  dans la DFT, le potentiel externe n'est pas nécessairement limité à l'effet du champ nucléaire sur les électrons, mais peut inclure des champs magnétiques et/ou électriques externes.

### II.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree est basée sur le calcul des fonctions d'ondes polyélectroniques  $\psi_e$  en les écrivant comme des produits de fonctions d'ondes monoélectroniques  $\varphi_i$ <sup>5</sup>. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes monoélectronique :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-7})$$

On peut conclure que le mouvement de chaque électron peut être décrit par une fonction à une seule particule (orbitale) qui ne dépend pas explicitement des mouvements instantanés des autres électrons.

L'équation (2-5) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-8})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, avec  $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$  présente les interactions de Coulomb noyaux-noyaux et électrons-noyaux. On appelle toutes les interactions de Coulomb électron-électron le potentiel de Hartree  $V_H(\vec{r})$  :

$$V_{ee_i}(\vec{r}) = V_i^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}') - \rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II-9})$$

définir la densité électronique de la particule i unique  $\rho_i(\vec{r})$  et les densités totales  $\rho(\vec{r})$  comme:

$$\rho_i(\vec{r}) = |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-10})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r}) \quad (\text{II-11})$$

Selon Fock<sup>6</sup>, la théorie de Hartree ne respectait pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde ou le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique en même temps. Pour résoudre ce problème, Hartree et Fock

proposent d'exprimer les fonctions d'ondes poly électroniques sous la forme d'un déterminant de Slater <sup>7</sup>:

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1, \sigma) & \varphi_2(\vec{r}_1, \sigma) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1, \sigma) \\ \varphi_1(\vec{r}_2, \sigma) & \varphi_2(\vec{r}_2, \sigma) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2, \sigma) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_1(\vec{r}_N, \sigma) & \varphi_2(\vec{r}_N, \sigma) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N, \sigma) \end{vmatrix} \quad (\text{II-12})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation et  $\sigma$  représente le spin ( spin up où spin down).

$\varphi_i$  représente la fonction d'onde spatiale et du spin des électrons.

La fonction  $\psi_e$  donnée par l'équation (II-12) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \sum_{\substack{J=1 \\ (J \neq i)}}^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{J=1 \\ (J \neq i)}}^N \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \sum_{\substack{J=1 \\ (J \neq i)}}^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' - e^2 \sum_{\substack{J=1 \\ (J \neq i)}}^N \int \frac{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}')}{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Alors les équations de Hartree-Fock à une seule particule prennent la forme:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_i^H(r) + V_i^X(r) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

avec le potentiel d'échange, en analogie avec le potentiel de Hartree, donné par:

$$V_i^X(r) = -e^2 \sum_{\substack{J=1 \\ (J \neq i)}}^N \int \frac{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}')}{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = -e^2 \int \frac{\rho_i^X(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II-16})$$

Avec la densité d'échange d'une seule particule:

$$\rho_i^X(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\substack{J=1 \\ (J \neq i)}}^N \frac{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}')}{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}')} \quad (\text{II-17})$$

Les potentiels de Hartree et d'échange donnent le potentiel suivant pour l'interaction électron-électron dans l'approximation de Hartree-Fock :

$$V_i^{HF}(r) = e^2 \int \frac{\rho(r') - \rho_i^X(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II-18})$$

Le premier terme est le potentiel total de répulsion coulombienne des électrons commun à tous les états  $\varphi_i(r)$ , tandis que le second terme est l'effet de l'échange fermionique, et est différent pour chaque état  $\varphi_i(r)$ . La théorie de Hartree-Fock ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

#### II.4 La théorie fonctionnelle de la densité DFT:

Au cours des dernières décennies, les simulations informatiques sont devenues un nouvel outil fondamental et puissant pour la recherche sur la matière condensée. Les simulations permettent non seulement l'interprétation détaillée des résultats expérimentaux, en particulier à l'échelle atomique, mais dans la plupart des cas (en fait les plus intéressants), elles fournissent des prédictions de propriétés et de processus non encore observés en laboratoire. Ils sont également très utiles pour l'évaluation précise des théories et modèles existants, et fournissent souvent une source d'inspiration pour de nouvelles théories et modèles. Dans une série d'articles fondateurs, Hohenberg, Kohn et Sham ont développé une manière différente d'aborder le problème, qui a été appelée Density Functional theory (DFT). Les idées de base de la théorie fonctionnelle de la densité sont contenues dans les deux articles originaux de Hohenberg, Kohn et Sham<sup>8,9</sup>, et sont appelées théorème de Hohenberg-Kohn-Sham. Le concept de base est qu'au lieu de traiter l'équation de Schrödinger multiélectronique Eq.(II-2) qui implique la fonction d'onde à multiélectronique  $\psi(r)$ , au lieu d'utiliser de fonction d'onde multiélectronique  $\rho$ , on utilise leurs densités totale d'électrons  $n(r)$ . Cette idée est basée sur le modèle de Thomas-Fermi (1927)<sup>10,11</sup>.

##### II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont prouvé les deux théorèmes<sup>8</sup> suivant :

**Premier théorème :** Dans le théorème, Hohenberg et Khon ont utilisé le principe variationnel pour évaluer l'énergie de l'état fondamental et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) d'un composé. Ils ont utilisé la densité des électrons  $\rho(r)$ , comme une variable au lieu d'une fonction d'onde et ont calculé les propriétés de l'état fondamental d'un système. Alors le potentiel extérieur peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité, ils ont supposé que deux potentiels externes différents  $V(r)$  et  $V'(r)$  génèrent la même densité  $n(r)$ . Pour confirmer cela, on suppose que  $V(r)$  et  $V'(r)$  sont différents de manière non triviale, c'est-à-dire qu'ils ne diffèrent pas simplement par une constante. Soit  $E$  et  $\psi$  l'énergie totale et la fonction d'onde

et  $E'$  et  $\psi'$  l'énergie totale et la fonction d'onde Pour deux systèmes différents, avec les hamiltoniens  $H$  et  $H'$ , respectivement, où le premier hamiltonien contient  $V(r)$  et le second  $V'(r)$  comme potentiel externe :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{II-19})$$

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \quad (\text{II-20})$$

On aura alors, par le principe variationnel:

$$\begin{aligned} E \leq \langle \psi' | H | \psi' \rangle &= \langle \psi' | H + V' - V' | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \\ &= E' + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Où l'inégalité stricte est une conséquence du fait que les deux potentiels sont différents de manière non triviale. De même on peut prouver

$$E' \leq E - \langle \psi | (V - V') | \psi \rangle \quad (\text{II-22})$$

et

$$(E + E') \leq (E + E') + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle - \langle \psi | (V - V') | \psi \rangle \quad (\text{II-23})$$

Mais les deux derniers termes sur le côté droit de l'équation (2-23) donner

$$\int \rho'(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r} - \int \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r} = 0 \quad (\text{II-24})$$

Parce que par hypothèse, les densités  $\rho(r)$  et  $\rho'(r)$  correspondant aux deux potentiels sont les mêmes, et si les énergies totales ont un seul minimum pour les deux potentiels, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-25})$$

Avec

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-26})$$

Où  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité (qui est déterminé par le  $V_{\text{ext}}$  qui diffère d'un système à un autre) <sup>1</sup>.

**Deuxième théorème :** la fonction énergétique totale peut être minimisée par la densité de l'état fondamental des électrons. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- $\rho(\vec{r}) \geq 0$  (II-27)

- $\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$  (II-28)

avec N est le nombre total d'électrons et  $\Omega$  le volume du système.

#### II.4.2 L'approche de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham apporte la base de DFT<sup>9</sup>. Kohn et Sham ont démontré que la façon dont les propriétés d'un gaz homogène seront utilisées dans l'étude théorique du système inhomogène. Kohn et Sham ont transformé le problème complexe des électrons interagissant mutuellement dans un potentiel d'ions externes  $V_{EXT}$  en un électron non interagissant dans un  $V_{EXT}$  potentiel effectif externe  $V_{EXT}^{12}$ . L'énergie totale de l'état fondamental du gaz électronique inhomogène en interaction dans un potentiel statique  $V(r)$  du système réel  $E_0$  s'écrit :

$$E_0[\rho] = T_0[\rho] + V_0[\rho] \tag{II-29}$$

Où  $E_0$  : la contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel.

$T_0$  : l'énergie cinétique du système réel.

$V_0$  : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) :  $V_0 = V_{HF} + V_{ext}$ .

Également, l'énergie du système fictif s'exprime par :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] \tag{II-30}$$

Avec : E : la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

T : l'énergie cinétique

$V_H$  : l'énergie potentielle de Hartree.

$V_{ext}$  : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de (II-29) et (II-30) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (V_{HF} - V_H) \tag{II-31}$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique<sup>12</sup> exprimée par :

$$V_c = T_0 - T \tag{II-32}$$

Également, l'énergie d'échange s'écrit sous la forme suivante :

$$V_x = -(V_{HF} - V_H) \tag{II-33}$$

On peut définir l'énergie d'échange et de corrélation par :

$$V_{xc} = V_c - V_x \tag{II-34}$$

En remplaçant (II-34) dans (II-29) on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[\rho] = T[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-35})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (équation II-26) s'écrit :

$$F_{HK} = T + V_H + V_{xc} \quad (\text{II-36})$$

En appliquant le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit de Kohn-Sham <sup>9</sup> :

$$H_{KS} = T + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II-37})$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II-38})$$

### II.4.3 Le potentiel d'échange-corrélation

Dans les équations de Kohn-Sham, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est le seul terme qui ne peut pas être déterminé exactement. Le calcul exact de cette énergie signifie la solution exacte du problème à plusieurs corps. Jusqu'à présent, aucun outil théorique n'est déterminé pour ses calculs exacts, par conséquent, des approximations sont utilisées pour le calcul de cette énergie sont LDA et GGA.

#### II.4.3.1 Fonctionnelle locale : LDA

Cette approximation proposée en 1965 par Kohn-Sham<sup>9</sup>. Elle consiste à supposer un gaz inhomogène (réel) similaire à un gaz homogène de même densité  $\rho(r)$ , pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation donne une solution exacte de l'échange-corrélation d'un système d'électrons en interaction homogène à densité constante <sup>13</sup>, alors ils ont exprimé le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et corrélation donnée par :<sup>14,15</sup>

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-39})$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-40})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho(r)$ . Ce gaz a été étudié pour la première fois par Thomas <sup>10</sup> et Fermi <sup>11</sup>. Thomas et Fermi ont trouvé les densités d'énergie d'échange pour un gaz d'électrons homogène sans interaction. Dirac a utilisé la théorie de Thomas et Fermi et a dérivé analytiquement la partie d'échange de l'énergie <sup>16</sup>, on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-41})$$

La densité d'énergie  $\varepsilon_{xc}$  est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique<sup>17</sup> et ne peut être exprimée de manière exacte. Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est la densité d'énergie de corrélation et d'échange du gaz d'électrons homogène. De même pour LSDA avec polarisation du spin<sup>14</sup>:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (\text{II-42})$$

Malgré sa simplicité, le LDA est en effet capable d'obtenir des résultats relativement précis pour les solides métalliques avec des électrons délocalisés. LDA a quelques problèmes pour les matériaux avec des électrons fortement localisés et corrélés comme les oxydes de métaux de transition et composés de terres rares<sup>18</sup>. Dans l'approximation LDA, l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}(\rho)$  ne dépend que de  $\rho(r \rightarrow)$  (potentiel local), alors qu'il devrait dépendre du système en chaque point de l'espace (non-localité).

#### II.4.3.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Bien que l'importance de l'approximation LDA dans l'étude de certains systèmes mais échoue pour d'autres, en raison du fait que la distribution des électrons dans une molécule n'est pas uniforme. Par conséquent, l'énergie de corrélation et d'échange  $E_{xc}(\rho)$  peut dépendre de la densité électronique en chaque point du système. L'utilisation du gradient de densité électronique  $\nabla \rho(r \rightarrow)$  avec la densité constante  $\rho(r \rightarrow)$  améliore les résultats de LDA et la technique est appelée approximation généralisée du gradient (GGA)<sup>19</sup>. Alors, l'approximation GGA corrige certaines lacunes de LDA avec une charge de travail de calcul modeste<sup>19,20</sup>.

Ainsi, dans le schéma GGA, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle des densités de spin électronique locales et de leurs gradients<sup>13</sup>:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{\uparrow}\rho, \nabla_{\downarrow}\rho] d\vec{r} \quad (\text{II-43})$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs, par rapport à la description fournie par LDA, en particulier, l'énergie de liaison des molécules est la raison de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. Plusieurs travaux ont été accomplis dans l'esprit de la LDA et la GGA pour obtenir une meilleure approximation de  $E_{xc}$ . Par contre, en ajoutant plusieurs contraintes exactes, méta-GGA<sup>21,22</sup>, PBE-GGA<sup>19</sup>, les performances numériques du PBE ne sont pas assez bonnes pour les énergies atomiques totales et les propriétés thermochimiques des systèmes moléculaires<sup>23</sup>.

Wu et Cohen (WC) <sup>13</sup> ont introduit un facteur d'amélioration de l'échange  $F_X$ , pour différentes situations et ont montré qu'il fonctionne parfaitement pour les solides.

### II.4.3.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson <sup>24</sup>, le potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » a été implémenté de manière cohérente ou auto-cohérente dans le code WIEN2K<sup>25</sup>. Les potentiels LDA, GGA reproduisent relativement bien la structure de bande des systèmes métalliques, mais ils ne parviennent pas à procréer l'énergie de gap dans les semi-conducteurs. Afin d'améliorer les résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel Becke et Johnson, et ont obtenu un bon accord avec les résultats expérimentaux. Le potentiel mBJ proposé par Tran et Blaha a la forme suivante <sup>25</sup> :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (\text{II-44})$$

D'où : L'indice  $\sigma$  est la notion de spin.

$\rho_\sigma(\vec{r})$  : la densité électronique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  est le potentiel semi-local de Becke-Roussel (BR) <sup>26</sup>, qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, il est défini comme suite :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\vec{r})} \left( 1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})} \right) \quad (\text{II-45})$$

La fonction  $x_\sigma(\vec{r})$ , peut se calculer à partir de l'équation non-linéaire suivante :

$$\frac{x_\sigma(\vec{r}) e^{-\frac{2x_\sigma(\vec{r})}{3}}}{x_\sigma(\vec{r}) - 2} = \frac{12}{3} \pi^{2/3} \frac{\rho_\sigma^{5/3}(\vec{r})}{\nabla^2 \rho_\sigma(\vec{r}) - \left( 4t_\sigma(\vec{r}) - \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|^2}{2\rho_\sigma(\vec{r})} \right)} \quad (\text{II-46})$$

$$t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-47})$$

Représente la densité de l'énergie cinétique.

Le terme  $b_\sigma(\vec{r})$  est calculé par la relation suivante:

$$b_\sigma(\vec{r}) = \left( \frac{x_\sigma^3(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad (\text{II-48})$$

**II.4.4 La méthode des ondes planes augmentées (augmented plane waves APW) :**

L'onde plane augmentée (APW) est l'une des techniques les plus populaires pour la résolution de la structure électronique à l'aide des équations de Kohn-Sham (KS). La technique a été proposée par Slater en 1937<sup>27</sup>. Dans le schéma APW, la cellule unitaire est divisée en deux régions. *La région I* est les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $r_0$  (régions muffin-tin), tandis que *la région II* concerne toutes les parties du cristal autres que la région I (région interstitielle)<sup>28,29</sup>. Les états d'énergie des électrons dans un réseau cristallin sont approximés de telle manière que le potentiel est supposé sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères de muffin-tin (MT), alors qu'il est constant ailleurs. La fonction d'onde est développée en deux ensembles de base différents dans les régions. Dans la région interstitielle, la fonction d'onde électronique peut être représentée par des ondes planes car les électrons sont quasi libres, tandis que dans les sphères, il est étendu dans la solution radiale du temps harmonique sphérique de l'équation de Schrödinger. Pour un système avec un atome par cellule unitaire<sup>29</sup> :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots\dots\dots r \rangle R_{mt} \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \dots\dots\dots r \langle R_{mt} \end{cases} \quad \text{(II-49)}$$

Avec  $\Omega$  : le volume de la maille élémentaire.

$G$  : le vecteur du réseau réciproque.

$C_G$  et  $A_{l,m}$  : les coefficients du développement en harmonique sphériques  $Y_{lm}$ .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{(II-50)}$$

Où

$E_l$  : Paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Dans la technique APW, des ensembles de base continus (fonctions) sont utilisés, qui couvrent tout l'espace à l'intérieur de la sphère. Bien que l'APW soit une technique couramment utilisée pour les calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des solides, elle présente cependant certains inconvénients. Un exemple de la limitation de cette technique est qu'elle ne peut pas être étendue au-delà de l'approximation

moyenne muffin-tin sphérique. Pour surmonter ça, plusieurs modifications de la méthode ont été proposée<sup>30,31</sup> en l'occurrence : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized APW), la méthode LAPW+ les orbitales locales (LAPW+lo) et la méthode du potentiel entier LAPW (FP-LAPW : Full Potential LAPW). On verra par la suite ces méthodes.

**II.4.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)**

La technique APW est modifiée par Andersen<sup>30</sup> et est appelée méthode LAPW. L'approche LAPW résout les problèmes de la méthode APW, c'est-à-dire que les fonctions de base et leur première dérivée étaient discontinues à la frontière muffin-Tain entre le noyau et la région interstitielle. Pour résoudre ce problème, Andersen a introduit un schéma de linéarisation appelé méthode d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW). Andersen a lancé un terme supplémentaire dans la base dans la sphère MT. Dans la technique LAPW à l'intérieur de la région MT, la fonction d'onde radiale est linéarisée par une combinaison linéaire de  $u_l(r, E_l)$  et  $\dot{u}_l(r, E_l)$

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots\dots\dots r \rangle R_{mt} \\ \sum_{l,m} \left( A_{l,m} U_l(\vec{r}) + B_{l,m} \dot{U}_l(\vec{r}) \right) Y_{l,m}(\vec{r}) \dots\dots\dots r \langle R_{mt} \end{cases} \tag{II-51}$$

$B_{lm}$ : sont des coefficients qui correspondent à la fonction  $U_l(r)$ .

La solution radiale dans ce cas sera

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = 0 \tag{II-52}$$

**II.4.6 Ondes planes augmentées plus orbitale locale (APW+lo)**

Les fonctions de base APW peuvent également être modifiées tout comme celles de LAPW en introduisant des orbitales locales. Sjusted et al.<sup>32</sup> ont amélioré APW en introduisant l'orbitale locale (lo) (APW+lo). La base de APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier type est celui de APW avec un ensemble des énergies fixes:<sup>33</sup>

$$\phi^{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 \dots\dots\dots r \rangle R_{mt} \\ \sum_{l,m} \left( A_{l,m}^{lo} U_l(\vec{r}) + B_{l,m}^{lo} \dot{U}_l(\vec{r}) \right) Y_{l,m}(\vec{r}) \dots\dots\dots r \langle R_{mt} \end{cases} \tag{II-53}$$

Les coefficients sont déterminés par la condition de normalisation et par le fait que les orbitales locales s'annulent à la limite de la sphère muffin-tin (mais leurs dérivées sont non nulles). D'où la continuité des fonctions de base à la limite du muffin-tin.

Dans la méthode APW+lo, la base des fonctions d'ondes est indépendante de l'énergie et possède la même taille que celle de APW. Dans ce sens APW+lo combine les bonnes caractéristiques de APW et celles de LAPW.

**II.4.7 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)**

L'approximation muffin-tin a été fréquemment utilisée en 1970 dans les techniques APW et LAPW <sup>34</sup>. Le potentiel est supposé constant dans la région interstitielle tandis que sphérique symétrique dans la région muffin-tin. Ces approximations sont efficaces dans les systèmes hautement coordonnés comme les structures métalliques à faces centrées. Ces approches ne sont pas très efficaces dans les calculs des propriétés structurales et électroniques des solides à structure ouverte et à liaison covalente. Pour ces types de composés, les résultats calculés montrent une incohérence avec les résultats expérimentaux.

Afin d'obtenir de meilleures prédictions pour ces propriétés des composés, aucune approximation de forme du potentiel ni de la densité de charge n'est utilisée. Ces composés sont traités avec la méthode FP-LAPW. La méthode FP-LAPW combine la base LAPW avec le traitement du full- potentiel sans inclure aucune approximation de forme dans les régions interstitielles et muffin-tin <sup>34</sup>. Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel est étendu dans deux régions de telle sorte que (a) à l'intérieur de la sphère atomique, il se trouve dans les harmoniques du réseau et (b) à l'intérieur de la région interstitielle en série de Fourier <sup>34</sup> :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \dots \dots \dots r \langle R_{mt} \\ \sum_K V_K e^{iKr} \dots \dots \dots r \rangle R_{mt} \end{cases} \tag{II-54}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \dots \dots \dots r \langle R_{mt} \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} \dots \dots \dots r \rangle R_{mt} \end{cases} \tag{II-55}$$

Avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit. Cependant, un problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, s'appellent les états de semicœur.

Où Il existe deux moyens pour résoudre ce problème :

- a. L'usage des fenêtres d'énergie multiple.

b. L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

## II.5 Le code de calcul WIEN2k

Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz. Il <sup>35</sup>. Elle s'appelait WIEN93, WIEN95 et WIEN97. Maintenant, une nouvelle version WIEN2k, est disponible, basée sur des ensembles de base alternatifs. Cela permet une amélioration significative, notamment en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités. Le code Wien2k est constitué des différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT.

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II.1).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes <sup>36</sup> :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

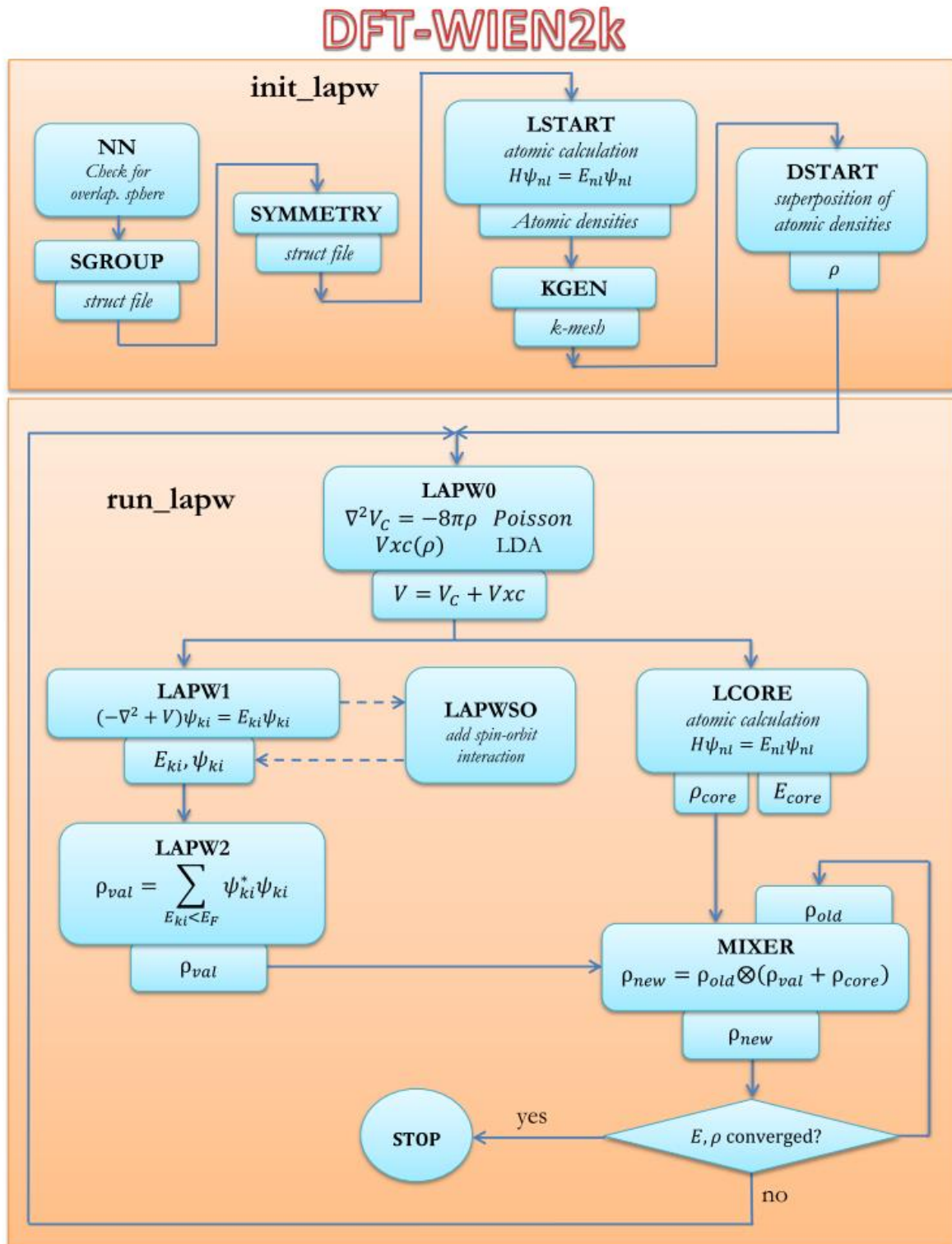


Figure II 1: l'organigramme des programmes de Wien2K.

## II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger, une telle équation est très complexe (many-body problem). En utilisant les méthodes *ab-initio* basées sur la DFT. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude *ab-initio* basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessitant un certain nombre d'approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mBJ». Aujourd'hui, les simulations permettent non seulement l'interprétation détaillée des résultats expérimentaux, elles fournissent aussi des prédictions de propriétés et de processus non encore observés en laboratoire.

## References

1. Gottstein, G. Atomic Structure of Solids. in *Physical Foundations of Materials Science* 13–62 (2004). doi:10.1007/978-3-662-09291-0\_3.
2. Schrödinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
3. Born, M. & Oppenheimer, J. R. On the quantum theory of molecules. *Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет* (1927).
4. Schrödinger, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **385**, 437–490 (1926).
5. Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* vol. 24 89–110 (Cambridge university press, 1928).
6. Fock, V. „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Phys.* **62**, 795–805 (1930).
7. Slater, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
8. P.Hohenberg and W.Kohan. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **136**, 864–871 (1964).
9. W. KOHN AND L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A* **140**, 1133–1138 (1965).
10. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* vol. 23 542–548 (Cambridge University Press, 1927).
11. Fermi, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 5 (1927).
12. Martin, R. M. *Electronic: Basic Theory and Practical Methods*. 648s (2004).
13. Wu, Z. & Cohen, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, (2006).
14. Von Barth, U. & Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I. *J. Phys. C Solid State Phys.* **5**, 1629–1642 (1972).
15. Rajagopal, A. K. & Callaway, J. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **7**, 1912 (1973).
16. Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* vol. 26 376–385 (Cambridge University Press, 1930).

17. Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
18. Boese, A. D. & Handy, N. C. A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals. *J. Chem. Phys.* **114**, 5497–5503 (2001).
19. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
20. Langreth, D. C. & Mehl, M. J. Easily implementable nonlocal exchange–correlation energy functional. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 446 (1981).
21. Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A. & Blaha, P. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
22. Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003).
23. Zhang, Y. & Yang, W. Comment on “Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
24. Becke, A. D. & Johnson, E. R. A simple effective potential for exchange. *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
25. Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 5–8 (2009).
26. Becke, A. D. & Roussel, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
27. Slater, J. C. *Introduction to chemical physics*. (Read Books Ltd, 2011).
28. Schwarz, K., Blaha, P. & Trickey, S. B. Electronic structure of solids with WIEN2k. *Mol. Phys.* **108**, 3147–3166 (2010).
29. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. wien2k. *An Augment. Pl. wave+ local orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop.* **60**, (2001).
30. Andersen, O. K. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
31. Koelling, D. D. & Arbmán, G. O. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *J. Phys. F Met. Phys.* **5**, 2041 (1975).
32. Sjöstedt, E., Nordström, L. & Singh, D. J. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* **114**, 15–20 (2000).

33. Madsen, G. K. H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E. & Nordström, L. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
34. Schwarz, K. DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. *J. Solid State Chem.* **176**, 319–328 (2003).
35. Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P. & Trickey, S. B. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399–415 (1990).
36. Petersen, M. *et al.* Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. *Comput. Phys. Commun.* **126**, 294–309 (2000).



## **Chapitre III**

**Valence - mixte du Halide Perovskites  
 $\text{CsMCl}_3$  (M=Tl, Au)**

### III.1 Introduction

Le pérovskite CsTlCl<sub>3</sub> était théoriquement prédite comme un supraconducteur potentiel à haute température  $T_C$  avec un dopage approprié et sous pression<sup>1</sup>, indiquant qu'il est similaire à BaBiO<sub>3</sub>.<sup>1,2</sup> La température supraconductrice critique  $T_c = 20$  K avec  $\sim 0,35/f.u^2$  pour le matériau CsTlCl<sub>3</sub>, avec l'utilisation de dopage des trous et ne nécessitent que des pressions modestes 2GPa<sup>2</sup>. Le composé a été préalablement préparés sous forme de composé pur : CsTlCl<sub>3</sub> dans un polymorphe de pérovskite tétragonal (I4/m) et cubique (Fm $\bar{3}$ m)<sup>1</sup>, avec des lacunes interstitielles Cl<sup>-</sup> équilibrant les sites Cl<sup>-</sup> et quelques lacunes Tl<sup>+</sup>. La résistance du CsTlCl<sub>3</sub> cubique est trop élevée pour être mesurée dans des conditions ambiantes, mais elle diminue lorsque des pressions élevées sont appliquées<sup>1</sup>.

Dans les deux phases CsTlCl<sub>3</sub>, Tl<sup>+</sup> et Tl<sup>3+</sup> se situent dans deux positions cristallographiques différentes qui s'adaptent à leurs différentes longueurs de liaison. Dans CsTlCl<sub>3</sub> certaines vacances Tl ont été trouvées dans la position Tl<sup>+</sup>. L'ordre de charge entre Tl<sup>+</sup> et Tl<sup>3+</sup> a été confirmé par absorption des rayons X et spectroscopie Raman<sup>1</sup>. La spectroscopie Raman de CsTlCl<sub>3</sub> à haute pression (58GPa) n'a pas indiqué de transition de phase vers un éventuel état Tl<sup>2+</sup> unique<sup>1</sup>. Il existe un autre composé qui possède la même propriété de double oxydation que le premier composé, le pérovskite CsAuCl<sub>3</sub> possède plusieurs propriétés favorables telles que la non-toxicité, une meilleure stabilité et une efficacité simulée, etc. Ce composé a une nature légèrement indirecte de bande interdite, avec une bande interdite directe autorisée optiquement restant très proche (à moins de 20 meV) de l'intervalle indirect, permettant à l'absorption optique d'être très élevée<sup>3</sup>.

### III.2 Structure cristallographique

Le pérovskite CsTlCl<sub>3</sub> ayant deux polymorphes différents tétragonal (I4/m) et cubique (Fm $\bar{3}$ m) Tl<sup>+</sup> et Tl<sup>3+</sup> dans des positions cristallographiques séparées<sup>1</sup>. Les paramètres de maille du CsTlCl<sub>3</sub> expérimentale pour la phase cubique est  $a=b=c=10.84\text{Å}$ <sup>0,1</sup> et pour la phase tétragonal  $a=b=17.25\text{Å}$ <sup>0</sup> et  $c=11.1\text{Å}$ <sup>0,1</sup>. En phases tétragonale et cubique avec des positions séparées pour Tl<sup>+</sup> et Tl<sup>3+</sup> dans des octaèdres alternés de tailles différentes, il y a un certain désordre de site à la position Tl<sup>+</sup>.<sup>4</sup>figureIII-1 est illustrée la visualisation cristallographique de structure CsTlCl<sub>3</sub>.

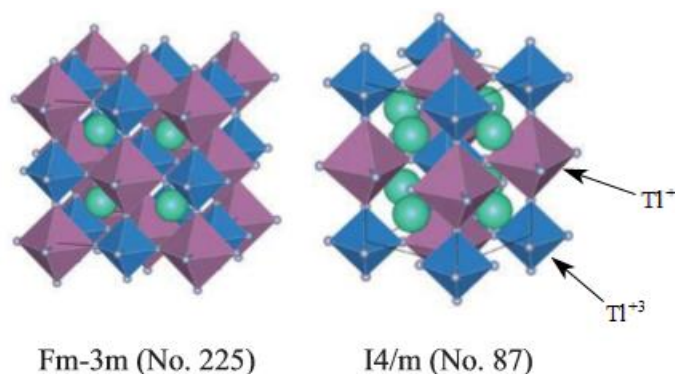


Figure III 1: Structure cubique et tétragonale du  $\text{CsTlCl}_3$ .

Le pérovskite  $\text{CsAuCl}_3$  qui sont bien connus sous le nom de composés d'or tridimensionnels à valence mixte à pont halogène<sup>5</sup>, Sa structure consiste en une charpente tridimensionnelle métal-halogène formée par des octaèdres allongés avec  $\text{Au}^{\text{III}}$  et des octaèdres compressés avec  $\text{Au}^{\text{I}}$  partageant leurs cônes<sup>6</sup>. Par conséquent, la distorsion de type mode "breathing" des octaèdres  $\text{AuX}_6$  est présente dans ce système<sup>5</sup>. Ces propriétés caractéristiques de structure cristalline et de valence mixte sont assez similaires à celles du  $\text{BaBiO}_3$ . Dans les conditions ambiantes,  $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{+3}\text{X}_6$  cristallise en structure double pérovskite avec le groupe d'espace  $I4/mmm$  (#139)<sup>3</sup>, comme indiqué sur la figure III-2.

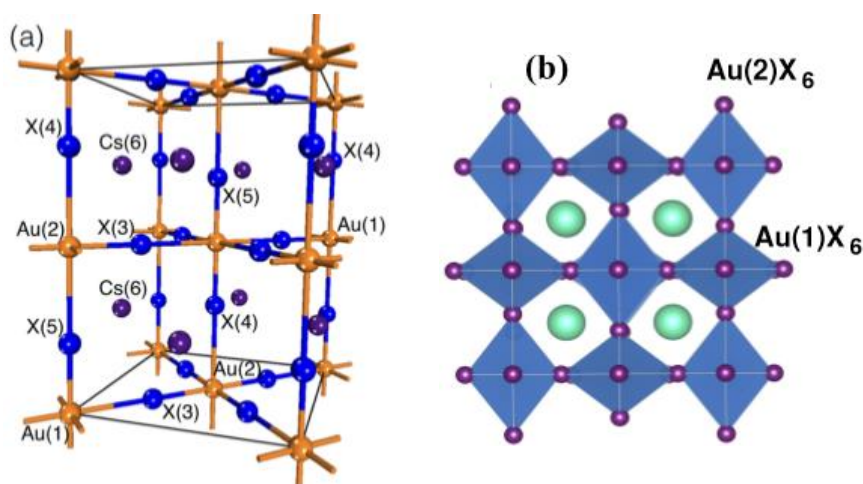


Figure III 2: Maille unitaire de structures cristallines simulées de double pérovskites  $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{+3}\text{Cl}_6$  avec symétrie  $I4/mmm$  (no. 139): (a) 3D, (b) 2D

### III.3 Détail de calcul

Nous avons effectué le premier calcul de principe en utilisant des ondes planes augmentées linéarisées à full-potential (FP-LAPW)<sup>7</sup>, telle qu'implémentée dans le code Wien2k<sup>8</sup>. Le schéma d'approximation généralisée du gradient (GGA) de Wu-Cohen (WC)<sup>9,10</sup>, a été utilisé pour l'optimisation structurale avec les paramètres de convergence incluant les 16

$\times 16 \times 16$  k – points et  $12 \times 12 \times 12$  k – points pour la zone de Brillion (BZ) pour les CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> respectivement. Le paramètre de coupure KMax RMT = 7 a été défini et les rayons de sphère muffin-tin RMT ont été choisis comme égaux à 2.3, 2.3, 2.0, 2.3 (a.u) pour les atomes Cs, Ti, Cl, Au respectivement. Ensuite, le récent potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) a été utilisé pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques<sup>11</sup>. On a utilisé le code ABINIT pour calculer les dispersions de phonons et les propriétés élastiques<sup>12</sup>. Ici, nous avons considéré la méthode du pseudo-potentiel des ondes planes (PW-PP) en utilisant la théorie des perturbations fonctionnelles de densité DFPT avec GGA-PBE. Dans cette méthode, l'énergie de coupure a été fixée à 50 Ha et une grille de points k Monkhorst-Pack de  $6 \times 6 \times 6$  et  $4 \times 4 \times 8$  pour CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> respectivement.

### III.4 Résultats et Discussions

#### III.4.1 Propriétés structurales

Le paramètre de maille obtenus après optimisation est mentionné dans le tableau III.1. De plus, les positions atomiques après relaxation sont présentées dans le tableau III.2. Les paramètres de maille des CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> déterminé par l'approche de la méthode FP-LAPW sont plus proches de la valeur expérimentale par rapport au PW-PP méthode. Ces paramètres de réseau optimisé ont été obtenu en ajustant l'énergie cristalline totale en fonction du volume de cellule unitaire, comme indiqué sur la figure III 3 en utilisant l'équation de Murnaghan<sup>13</sup>.

$$E = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_P} \cdot \left[ \frac{1}{\left( (B_P - 1) \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B_0} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_P - 1)} \right] / 14703.6 \quad (\text{III-1})$$

$B_0$  : est le module de compressibilité.

$B_P$  : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

$V$  : volume de la maille.

$E$  : énergie totale.  $E_0, V_0$ : (L'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de la fonction  $V$  au minimum  $V_0$

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III-2})$$

La dérivée du module de compression  $B_P$  est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B_p = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{III-3})$$

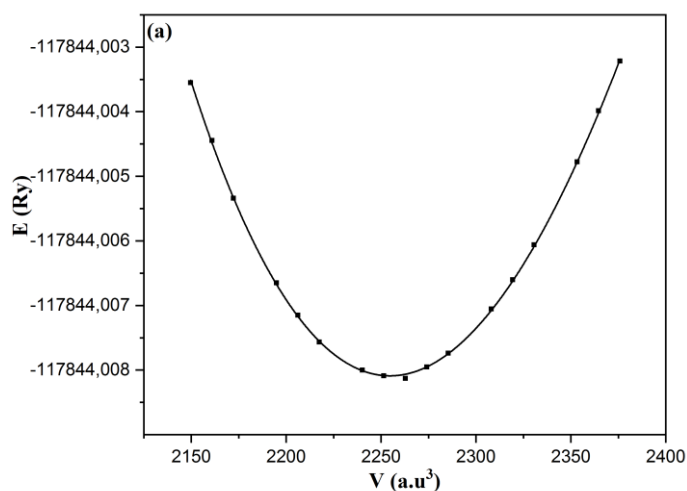


Figure III 3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour CsTlCl<sub>3</sub>.

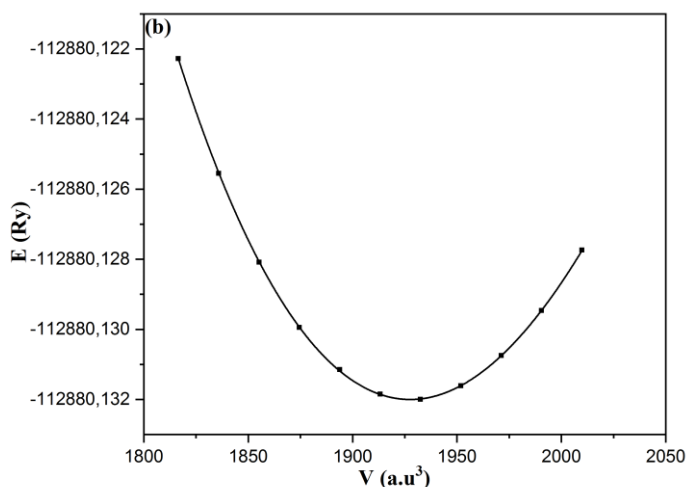


Figure III 4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour CsAuCl<sub>6</sub>.

Notez qu'on présente les valeurs du module de compressibilité  $B_0$  et de la dérivée de pression  $B_p$  dans le tableau 1. Le tableau III3 montre les longueurs de liaison entre deux atomes après relaxation en CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub>. Ici, on a considéré le rayon ionique effectif selon Shannon<sup>14</sup>; Tl<sup>+</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.64\text{\AA}$ ), Tl<sup>+3</sup> ( $r^{\text{VI}} = 0.885\text{\AA}$ ), Cs<sup>+</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.67\text{\AA}$ ), Cl<sup>-</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.81\text{\AA}$ ), Au<sup>+3</sup> ( $r^{\text{VI}} = 0.85\text{\AA}$ ) et Au<sup>+</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.37\text{\AA}$ ). On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomique. Nous avons trouvé que la distance est inférieure à la somme ionique

sphérique, ce qui indique les liaisons covalentes entre les atomes  $\text{TI}^+-\text{Cl}$  et  $\text{TI}^{+3}-\text{Cl}$  pour le composé  $\text{CsTlCl}_3$  et entre les atomes  $\text{Au}^+-\text{Cl}$  et  $\text{Au}^{+3}-\text{Cl}$  pour le composé  $\text{CsAuCl}_3$ . La distance pour les deux composés est presque égale à la somme ionique sphérique ce qui indique la présence des liaisons ioniques entre les atomes  $\text{Cs}-\text{Cl}$ .

**Tableau III 1 : paramètre de maille, bulk modulus  $B_0$ (Gpa), La dérivée du module de compression  $B_p$ (Gpa) pour  $\text{CsTlCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$  avec code WIEN2K et ABINIT**

	Méthode	a (Å)	b(Å)	c (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_p$ (GPa)
<b>CsTlCl<sub>3</sub></b>	FP-LAPW	11.015	11.015	11.015	24.75	5.59
	PW-PP	11.337	11.337	11.337	-	-
	Expérimental [1]	10.84	10.84	10.84	-	-
<b>CsAuCl<sub>3</sub></b>	FP-LAPW	7.38	7.38	10.49	39.05	5.72
	PW-PP	7.65	7.65	11.21	-	-
	Expérimental [5]	7.5	7.5	10.884	-	-
	autre travail [6]	7.447	7.447	10.905	-	-

**Tableau III 2 : Les positions atomique pour  $\text{CsAuCl}_3$  et  $\text{CsTlCl}_3$ .**

<b>CsAuCl<sub>3</sub></b>					<b>CsTlCl<sub>3</sub></b>				
	site	x	y	z		site	x	y	z
$\text{Au}^+$	2a	0.00	0.00	0.00	$\text{TI}^+$	4a	0.50	0.50	0.50
$\text{Au}^{+3}$	2b	0.00	0.00	0.50	$\text{TI}^{+3}$	4b	0.00	0.00	0.00
Cs1	4d	0.00	0.50	0.25	Cs1	8c	0.25	0.25	0.25
Cs1	4d	0.00	0.50	0.75	Cs1	8c	0.75	0.75	0.75
Cl 1	4e	0.00	0.00	0.22	Cl1	24e	0.24	0.00	0.00
Cl 1	4e	0.00	0.00	0.78	Cl1	24e	0.76	0.00	0.00
Cl 2	8h	0.27	0.27	0.00	Cl1	24e	0.00	0.24	0.00
Cl 2	8h	0.73	0.73	0.00	Cl1	24e	0.00	0.76	0.00
Cl 2	8h	0.73	0.27	0.00	Cl1	24e	0.00	0.00	0.24
Cl 2	8h	0.27	0.73	0.00	Cl1	24e	0.00	0.00	0.76

**Tableau III 3 : La distance entre deux atomes, Énergie cohésive  $E_{coh}$  et enthalpie de formation pour CsAuCl<sub>3</sub> et CsTlCl<sub>3</sub> avec le code WIEN2K ( WC-GGA ).**

CsAuCl <sub>3</sub>			CsTlCl <sub>3</sub>		
$E_{coh}$ (eV)	$\Delta H$ (eV)		$E_{coh}$ (eV)	$\Delta H$ (eV)	
-31.43	-14.76		-31.06	-15.94	
	$d_{X-Cl}$ (Å)	$r_X+r_{Cl}$ (Å)		$d_{X-Cl}$ (Å)	$r_X+r_{Cl}$ (Å)
Au <sup>+</sup> -Cl	2.300	3.18	Tl <sup>+</sup> -Cl	2.896	3.45
Au <sup>+3</sup> -Cl	2.959	2.66	Tl <sup>+3</sup> -Cl	2.612	2.70
Cs-Cl	3.704	2.48	Cs-Cl	3.897	3.48

Pour prédire la stabilité thermodynamique des deux composés CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> en cubique et tétragonal phase respectivement, on a calculé l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  et l'enthalpie de formation  $\Delta H$  comme:

$$E_{coh}^{CsMCl_3} = \left( E_{CsMCl_3} - 2E_{atom}^{Cs} - 2E_{atom}^M - 6E_{atom}^{Cl} \right) \quad (III-4)$$

$$\Delta H_{CsMCl_3} = \left( E_{CsMCl_3} - 2E_{solid}^{Cs} - 2E_{solid}^M - \frac{6}{2}E_{gas}^{Cl_2} \right) \quad (III-5)$$

Où  $E_{CsMCl_3}$ : est l'énergie totale par maille unitaire de composé, où l'élément M=Tl, Au.

$E_{Solid}^X$  (X=Cs, M): représente l'énergie totale par atome de l'élément X à l'état solide pur.

$E_{gas}^{Cl_2}$ : est les énergies totales par molécule de Cl<sub>2</sub>,  $E_{atom}^X$  ( X =Cs, M, Cl) est l'énergie totale de l'atome X à l'état libre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3. À partir de l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation, on a trouvé que les phases cubique et tétragonal des système CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> respectivement sont énergétiquement stable.

### III.4.2 Propriétés électroniques de CsMCl<sub>3</sub> (M=Tl, Au)

La structure de bandes et les densités d'états calculée avec les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont présentées dans les figures III (5-6) et III (7-8) respectivement. Notez qu'on a utilisé les calculs de potentiel TB-mBJ pour CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub>. Dans la figure III (5-6), on a trouvé que les deux composés CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> possèdent un gap indirect. Le maximum de la bande de valence (VBM) se situe au point W pour le composé CsTlCl<sub>3</sub> dans la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction (CBM) se trouve

au point L comme le montre la figure III5. Où le maximum (minimum) de la bande de valence (conduction) se situe dans le chemin  $\Gamma-\Delta$  pour le composé CsAuCl<sub>3</sub> (voir figIII6). En effet, la bande gap était d'environ 1,072 eV et 0,291 eV dans les structures CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> respectivement. Cependant, on peut noter que la valeur de la bande interdite optique directe était de 1,55 eV (799,9nm) pour la structure CsTlCl<sub>3</sub> et de 0,49 eV pour la structure CsAuCl<sub>3</sub>. Notamment, la bande gap optique du composé CsTlCl<sub>3</sub> était dans la région visible. Notez que nos résultats sont relativement en bon accord avec les rapports précédents pour le CsTlCl<sub>3</sub> cubique<sup>4</sup>.

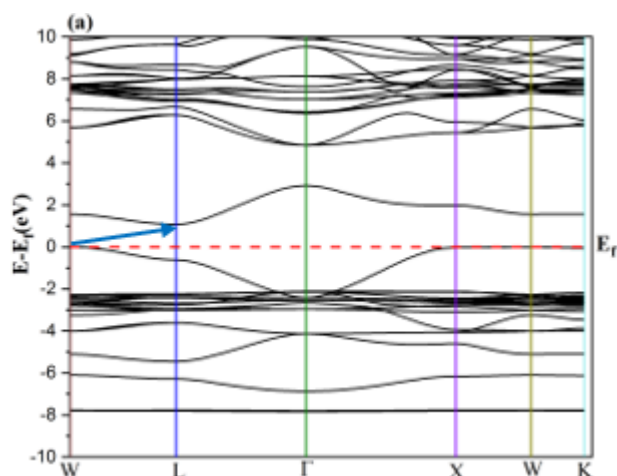


Figure III 5 : Structure de bande électronique pour CsTlCl<sub>3</sub>.

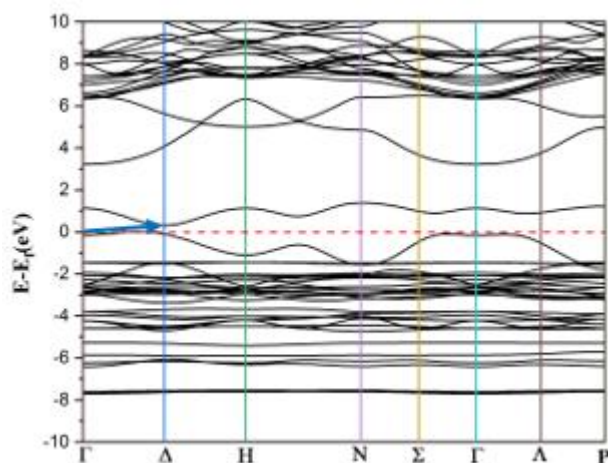


Figure III 6 : Structure de bande électronique pour CsAuCl<sub>3</sub>.

Les figures III (7-8) représentent la densité totale et partielle des états (DOS et PDOS) pour les deux composés CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub>. La bande de valence supérieure autour du niveau de Fermi se propage dans l'intervalle (0 à -7eV) pour les deux systèmes. Dans le système CsTiCl<sub>3</sub>, dans la gamme d'énergie [-2, -4] eV est dominé par les états p de Cl avec une petite contribution des états d de Ti<sup>+1</sup> pour former une orbitale hybride (moléculaire). Cette distribution mutuelle des électrons indique l'existence d'une liaison covalente entre les atomes Ti<sup>+1</sup> et les atomes Cl. Par contre, la gamme d'énergie [-7.5, -8] eV est dominée par les états P de Cs, et on note l'absence des états électroniques de Ti<sup>+1</sup>, Ti<sup>+3</sup> ainsi que les atomes Cl, cela peut indiquer la nature ionique de la liaison entre les atomes de Cs et les atomes de Cl. La bande interdite est comprise entre la bande Ti<sup>+</sup> 6s occupée (BV) et la bande Ti<sup>3+</sup> 6s vide (BC).

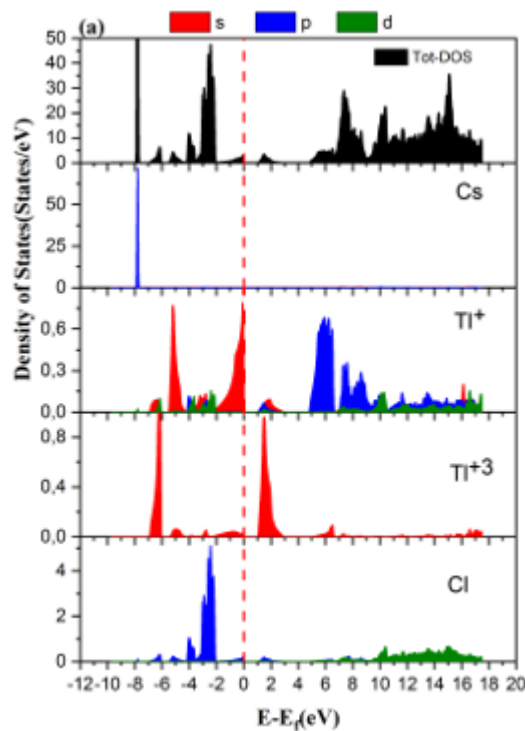


Figure III 7 : Densité d'états pour CsTiCl<sub>3</sub>.

D'après la figure III-(8), la composition de la bande de valence supérieure est composée de deux pics situés dans la partie inférieure avec des états de caractère Cs 5p, la région médiane a une contribution principale d'états Au 5d avec quelques contributions de Cl-3p. La bande de conduction la plus basse comme affiché dans la structure de bande présente des pics correspondants dans le PDOS dans la gamme de 0,29 à 1,4 eV, et ces pics sont formés par Au-5d+Cl-3p, Cette distribution mutuelle des électrons indique l'existence d'une liaison covalente entre les atomes Au et les atomes Cl. La bande interdite est comprise entre la bande Au<sup>+</sup> 5d<sup>10</sup> occupée (BV) et la bande Au<sup>3+</sup> 5d<sup>8</sup> (BC).

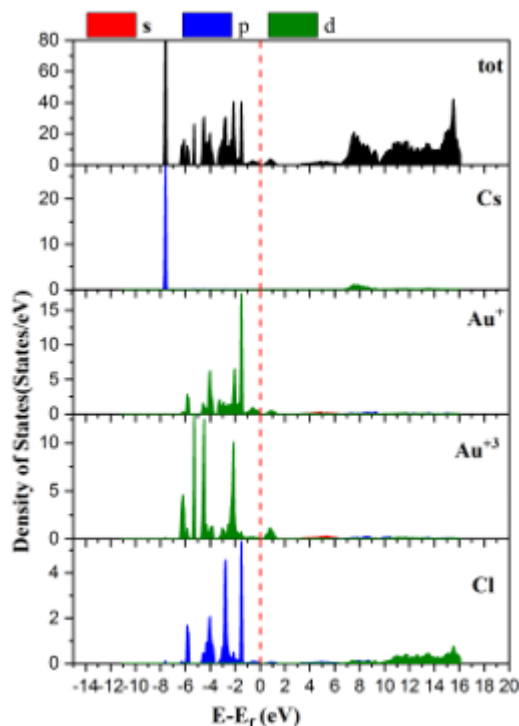


Figure III 8 : Densité d'états pour CsAuCl<sub>3</sub>.

Pour analyser plus en détail ces résultats, nous proposons l'étude de la densité électronique comme le montre la figure 6 pour les deux composés. À partir de la figure III-(9) on remarque que la distribution de charge autour des sites Cs est complètement sphérique, et l'espace interstitiel entre Cs et Cl est presque vide. Ce qui nous donne un caractère ionique de la liaison Cs-Cl. Cependant, la forme "dumb-bell" de la densité d'électrons autour des sites TI<sup>+1</sup> et TI<sup>+3</sup> indique le caractère covalent entre (TI<sup>+1</sup>, TI<sup>+3</sup>) et Cl.

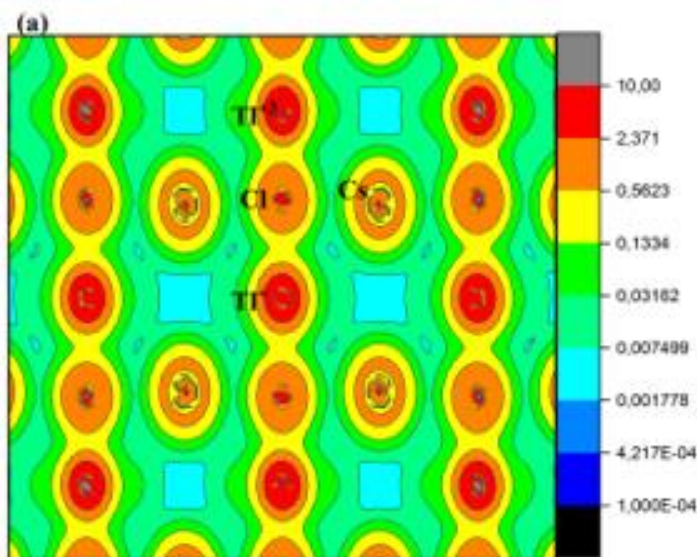


Figure III 9 : Densité de charge électronique en 2-D pour CsTlCl<sub>3</sub>.

La même chose pour le composé  $\text{CsAuCl}_3$  (figure III-(10)), il y a une liaison covalente entre ( $\text{Au}^{+1}$ ,  $\text{Au}^{+3}$ ) et Cl, selon la figure 6-(b) la liaison covalente  $\text{Au}^{+}$ -Cl est plus forte que la liaison  $\text{Au}^{+3}$ -Cl.

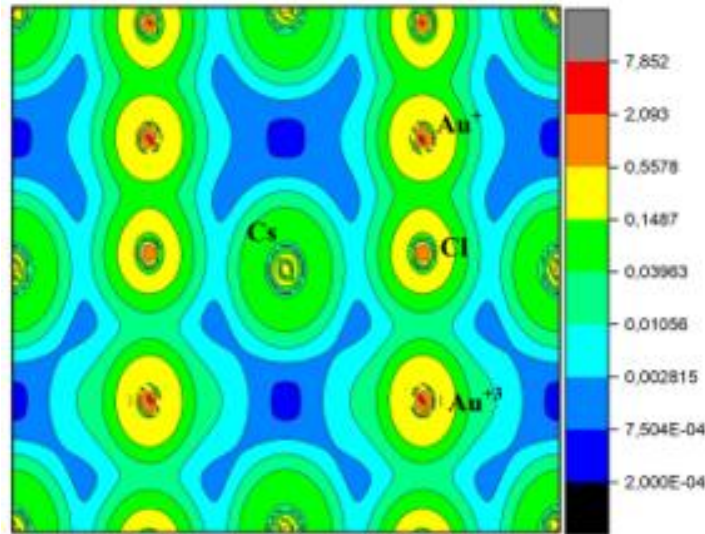


Figure III 10 : Densité de charge électronique en 2-D pour  $\text{CsAuCl}_3$ .

### III.4.3 Propriétés optiques de $\text{CsMCl}_3$ (M=Tl, Au)

Nous présentons la fonction diélectrique, la réflectivité, l'absorption, les spectres de la fonction de perte d'énergie et l'indice de réfraction des composés  $\text{CsTlCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$  sur les Fig. III11 et Fig. III12. Ici, le potentiel mBJ a été considéré dans les calculs des propriétés optiques. Selon la figure III11 dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ , pics principaux observés en A : 1,65eV, en B : 7,74eV, en C : 9,78eV, en D : 12,61eV, et à E : 15.04eV pour le system  $\text{CsTlCl}_3$ . Ici, le pic A interprète la transition des électrons des états Tl-s (BV) vers les états Tl-s (BC), les pics B et C correspondent aux transitions entre les états Cl-p avec quelques états d de Tl (BV) et les états p de Tl (BC), D est due aux transitions entre les états Tl-p (BV) et les états p de Tl avec certains états d de Cl (BC), et E coïncident avec les transitions des états localisés s du Thallium Tl-s (BV) vers les états p de Tl avec certains états d de Cl dans la bande de conduction. Par contre, pour le composé  $\text{CsAuCl}_3$  les pics principaux selon la direction xx observés en A : 0,72eV, en B : 15,12eV et le long de zz observés en A : 2,54eV, B : 6,14eV, C : 8,77eV, D : 12.85eV, E : 15.38eV (voir Fig.III12). Le pic A selon la direction xx est due aux transition électronique entre les états  $\text{Au}^{+}$  5d (BV) et les états  $\text{Au}^{+3}$  5d (BC), et le pic B correspondent aux transitions entre les états  $\text{Au}^{+3}$ 5d (bande de valence) et les états d de Cl (bande de conduction). Encore, selon la direction zz les pics A correspond à la transition des états p de Cl (BV) aux états d de  $\text{Au}^{+}$  (BC), et le pic B et C sont due aux transitions électroniques de 3p de Cl avec certains états 5d de  $\text{Au}^{+}$  (BV) vers 6s de

Au<sup>+3</sup> (BC). D correspondent aux transitions électroniques entre les états d de Au<sup>+3</sup> (BV) et les états d de Cs (BC), et E des états Cs-p (BV) vers les états d de Cl (BC).

La valeur de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  à partir de la limite de fréquence zéro est 4,50 pour le composé CsTlCl<sub>3</sub>. La fonction de perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  est un paramètre optique important qui décrit la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un certain matériau. Les pics de  $L(\omega)$  à 20,97 eV correspondent à la réduction brutale de  $R(\omega)$ , Les pics des spectres  $L(\omega)$  représentent les caractéristiques associées à la résonance plasma et Cette fréquence est appelée fréquence plasma  $\omega_p$ . La fréquence plasma décrit la valeur critique pour la transition du comportement métallique [ $\epsilon_1(\omega) < 0$ ] au diélectrique [ $\epsilon_1(\omega) > 0$ ] du matériau. et pour le composé CsAuCl<sub>3</sub> est  $\epsilon_1(0)_{xx} = 17,02$  selon la direction xx, cette valeur est supérieure à la constante diélectrique de 6,003 obtenue pour CsPbI<sub>3</sub><sup>15</sup>, et 3,62 selon la direction zz c'est cinq fois plus petit que  $\epsilon_1(0)_{xx}$  comme le montre la courbe du partie réelle  $\epsilon_1$ . D'autre part, l'indice de réfraction statique  $n(0)$  dans la limite de fréquence nulle était de 2,12 pour le système CsTlCl<sub>3</sub> alors qu'il était de 4,13 dans la direction xx et de 1,91 dans la direction zz pour le composé CsAuCl<sub>3</sub>, La courbe d'absorption du composé CsAuCl<sub>3</sub> indique la présence d'une absorption élevée d'environ  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans toute la région visible et s'étend jusqu'au domaine violet, cette valeur est proche de la valeur d'absorption pour le silicium<sup>16</sup>.

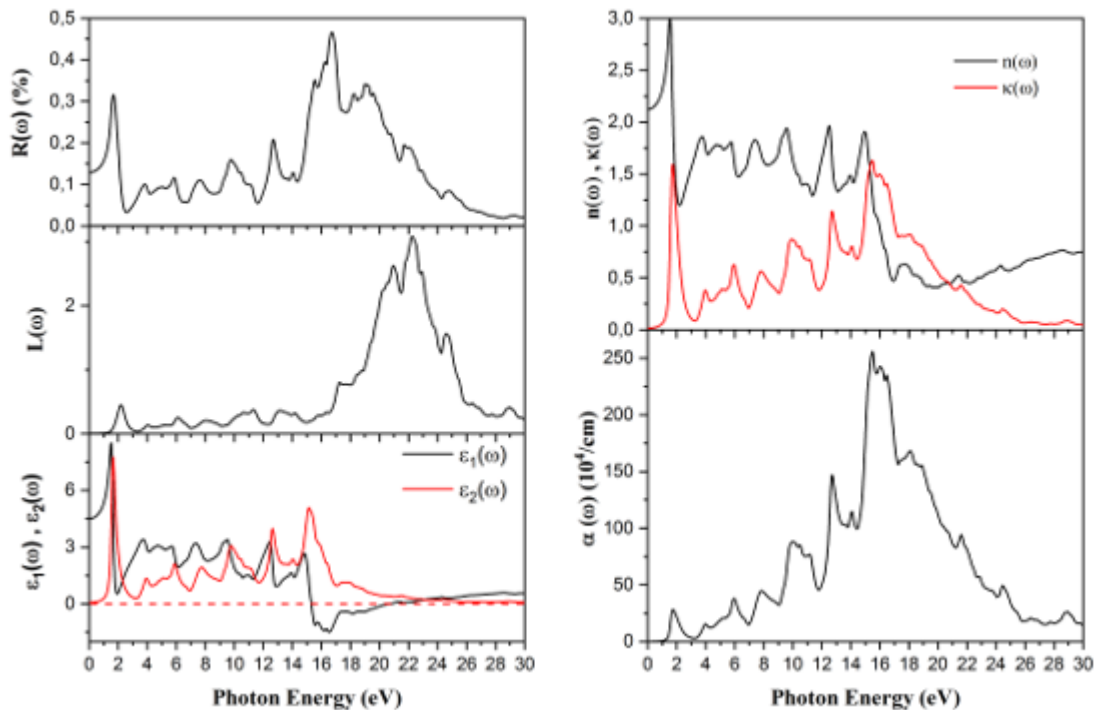


Figure III 11 :  $\epsilon_1(\omega)$  réel et partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, la réflectivité  $R(\omega)$ , l'absorption  $\alpha(\omega)$ , la fonction de perte  $L(\omega)$  et l'indice de réfraction pour CsTlCl<sub>3</sub>.

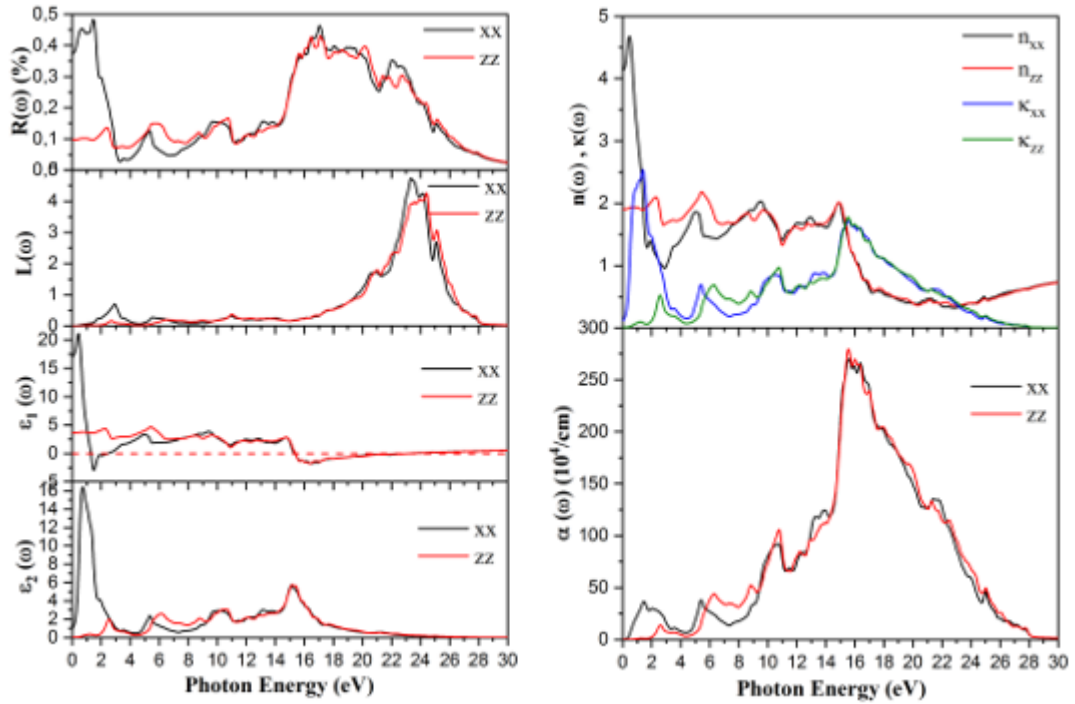


Figure III 12 :  $\epsilon_1(\omega)$  réel et partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, la réflectivité  $R(\omega)$ , l'absorption  $\alpha(\omega)$ , la fonction de perte  $L(\omega)$  et l'indice de réfraction pour CsAuCl<sub>3</sub>.

#### III.4.4 Propriétés élastiques de CsMCl<sub>3</sub> (M=Tl, Au)

Les propriétés élastiques sont définies par la résistance d'un cristal à déformation lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique externe. Afin d'étudier la stabilité mécanique des composés CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub>, on calcule les constantes élastiques  $C_{ij}$  en utilisant la méthode FP-LAPW dans le package Wien2k et la méthode PW-PP dans le code ABINIT comme présenté dans le tableau III.4. En effet, les conditions de stabilité mécanique sont données selon les relations de Born criteria<sup>17</sup> pour une phase cubique:  $C_{11} > 0$ ;  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > C_{12}$  et  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . Alors que pour la phase tétragonale I4/mmm est  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0$ ,  $(2C_{13}^2) < C_{33}(C_{11} + C_{12})$ , et  $C_{ii} > 0$  ( $i=1,3,4,6$ ). Ainsi, toutes ces conditions sont satisfaites pour les deux systèmes, indiquant leur stabilité mécanique. Le système cubique a la compression  $C_{11}$  plus de trois à huit fois supérieure aux constantes de cisaillement ou de torsion :  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Par contre, pour le composé CsAuCl<sub>3</sub>, on remarque que le  $C_{11}$  est plus petit que le  $C_{33}$ . Les liaisons atomiques le long du plan (001) entre les plus proches voisins sont plus fortes que celles le long des plans (100) et (010). Les constantes élastiques unidirectionnelles  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  selon les directions cristallographiques principales sont supérieures à  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Cela indique que la résistance au cisaillement est plus faible que la résistance à la compression unidirectionnelle. De plus, le constant élastique

de cisaillement  $C_{12}$  est supérieure à  $C_{44}$  ce qui indique que le composé CsAuCl<sub>3</sub> est de nature ductile et à liaison ionique<sup>18</sup>.

**Tableau III 4 : Constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa) pour CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> avec code WIEN2K et ABINIT**

	Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
CsTiCl <sub>3</sub>	FP-LAPW	48.67	14.13	-	-	5.84	-
	PW-PP	39.02	12.04	-	-	5.99	-
CsAuCl <sub>3</sub>	FP-LAPW	57.22	42.56	6.90	87.73	6.38	5.04
	PW-PP	50.18	32.94	8.01	72.89	3.84	6.58

Le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont calculés par l'approximation de Voigt-Reuss-Hill<sup>19,20</sup>, et peuvent être exprimés comme

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (\text{III-6})$$

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (\text{III-7})$$

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

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (\text{III-9})$$

$$\text{Où } B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad \text{et } G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$$

pour le système cubique. Alors que  $B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]$ ,  $B_R = \frac{C^2}{M}$  pour le

système tétragonal. Ici  $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$  and  $M = (C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13}$ .

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}), \quad G_R = \frac{15}{\left( \frac{(18B_V)}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)}$$

Le tableau III 5 résume les résultats obtenus pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module d'Young, l'indice universel d'anisotropie  $A^U$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport B/G pour les deux composés CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub>. Notez que le module de compression (bulk modulus) B est une mesure de la résistance au changement de volume par pression appliquée. Alors que le module de cisaillement est une mesure de résistance aux déformations réversibles sous contrainte de cisaillement. La valeur des modules de compressibilité B ou  $C_{11}$  est supérieure au module de cisaillement G ou aux constantes élastiques de cisaillement ( $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) pour le CsTiCl<sub>3</sub>. Le matériau CsTiCl<sub>3</sub> est plus résistant au changement de volume par pression appliquée par rapport à la déformation de forme. Selon les résultats obtenus pour le CsAuCl<sub>3</sub>, le matériau est plus résistant au changement de volume qu'à la déformation de forme à la pression extérieure, car la valeur des modules de compressibilité B ou  $C_{11}$  est supérieure à la valeur du module de cisaillement G ou des constants élastiques de cisaillement ( $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). Pour classer les composés en matériaux fragiles ou ductiles, nous avons calculé le rapport B/G, en prenant en compte la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile égale à 1,75 (fragile < 1,75 < ductile). Les valeurs de B/G sont supérieures à 1,75 pour les deux composés CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> indiquant que les deux composés sont ductiles. Pour classer les composés comme matériaux covalents ou ioniques, nous avons calculé le coefficient de Poisson  $\nu$ . Les valeurs de  $\nu$  inférieures à 0,1 indiquent que les matériaux sont covalents, pour les matériaux ioniques  $\nu$  est plus proche de 0,25<sup>21</sup>. On a trouvé que le coefficient de Poisson est égal à 0,34 et 0,36 pour les CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> respectivement. Ce qui indique que les deux composés sont des matériaux ioniques.

**Tableau III 5 : Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le rapport B/G, indice anisotrope universel  $A^U$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  pour CsTiCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub> avec code WIEN2K et ABINIT**

	Méthode	B	G	B/G	E	$A^U$	$\nu$
CsTiCl <sub>3</sub>	FP-LAPW	25.64	9.18	2.79	24.60	1.55	0.34
	PW-PP	21.03	8.35	2.52	22.12	0.83	0.32
CsAuCl <sub>3</sub>	FP-LAPW	34.997	10.359	3.38	28.10	3.93	0.37
	PW-PP	30.13	11.68	2.58	31.02	6.29	0.33

L'anisotropie élastique est une mesure du degré d'anisotropie dans la liaison entre les atomes sur les différentes directions cristallographiques des matériaux<sup>22</sup>, Les facteurs d'anisotropie

dépendent du système cristallin<sup>22</sup>, Il y a trois facteurs d'anisotropie ( $A_i$  ;  $i = 1$  à 3) pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001).

- $A_{100}$  (équivalent  $A_{010}$ ) des (100) plans de cisaillement entre les directions [011] et [010] pour la phase tétragonale sont donnés par: <sup>23</sup>

$$A_{100} = \frac{4c_{44}}{c_{11} + c_{33} - 2c_{13}} \quad (\text{III-10})$$

- $A_{001}$  des (001) plans de cisaillement entre les directions [110] et [010] pour la phase tétragonale sont donnés par :

$$A_{001} = \frac{2c_{66}}{c_{11} - c_{12}} \quad (\text{III-11})$$

Le facteur d'anisotropie est une mesure de la stabilité élastique pour les cristaux, si le facteur  $A$  est négatif ou  $A \rightarrow \infty$  (grandes anisotropies) le cristal n'est pas stable<sup>22</sup>, de plus, on a calculé l'indice d'anisotropie universel  $A^U$  qui permet aussi de mesurer l'anisotropie élastique d'un cristal<sup>24</sup>.

$$A^U = \frac{B_V}{B_R} + \frac{5G_V}{G_R} - 6 \quad (\text{III-12})$$

Pour l'indice  $A^U$  est égal à zéro ce qui indique que le cristal est un cristal isotrope, et  $A^U$  est une valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal. Selon le tableau III5, les valeurs des indices d'anisotropie sont supérieures à zéro, ce qui indique que les composés CsAuCl<sub>3</sub> et CsTlCl<sub>3</sub> sont des matériaux élastiquement anisotropes. Un autre moyen utile et convivial pour quantifier l'anisotropie du comportement élastique d'un matériau est la construction de surface tridimensionnelle (3D), l'expression de la surface dans la représentation 3D du module de compressibilité et du module de Young<sup>25</sup>, pour les systèmes cubiques et tétragonaux sont donné par:

#### ✚ Structure cubique

$$1/E = s_{11} - 2.(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}.s_{44}).(l_1^2.l_2^2 + l_1^2.l_3^2 + l_2^2.l_3^2) \quad (\text{III-13})$$

#### ✚ Structure tétragonale<sup>22</sup>

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4s_{33} + l_1^2l_2^2(2s_{12} + s_{66}) + l_3^2(1 - l_3^2)(2s_{13} + s_{44}) + [2l_1l_2(l_1^2 - l_2^2)s_{16}] \quad (\text{III-14})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (s_{11} + s_{12} + s_{13})(l_1^2 + l_2^2) - (s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33})l_3^2 \quad (\text{III-15})$$

For  $4mm$ ,  $\bar{4}2m$ ,  $422$ ,  $4/mmm$ :

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2)(2s_{13} + s_{44}) \quad (\text{III-16})$$

$$s_{11} = \frac{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}{c(c_{11} - c_{12})}$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}c_{33} + c_{13}^2}{c(c_{11} - c_{12})}$$

$$s_{13} = \frac{-c_{13}}{c}$$

$$s_{33} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c}$$

$$c = c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}}$$

$$s_{66} = \frac{1}{c_{66}}$$

Dans une représentation 3D, un matériau isotrope est présenté par une forme sphérique, et toute distorsion de la forme sphérique indique le degré d'anisotropie, les résultats du module d'Young et du module de compression sont présentés dans les figures III13, le module de compressibilité dans le système CsTiCl<sub>3</sub> est isotrope. La forme géométrique en 3D du module d'Young pour le CsTiCl<sub>3</sub> est déviée de la forme sphérique ce qui suggère que cette phase est clairement anisotrope.

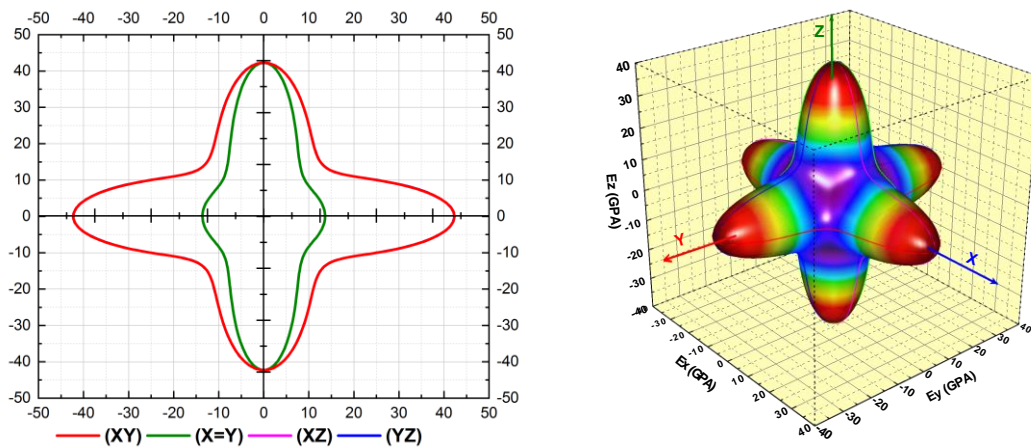


Figure III 13 : Le module de Young 3D et 2D pour CsTiCl<sub>3</sub>

La forme géométrique en 3D du module de Young et du module de compression pour le système CsAuCl<sub>3</sub> est déviée de la forme sphérique, ce qui prouve que le composé CsAuCl<sub>3</sub> est un matériau élastiquement anisotrope (voir fig. III14 et fig. III15).

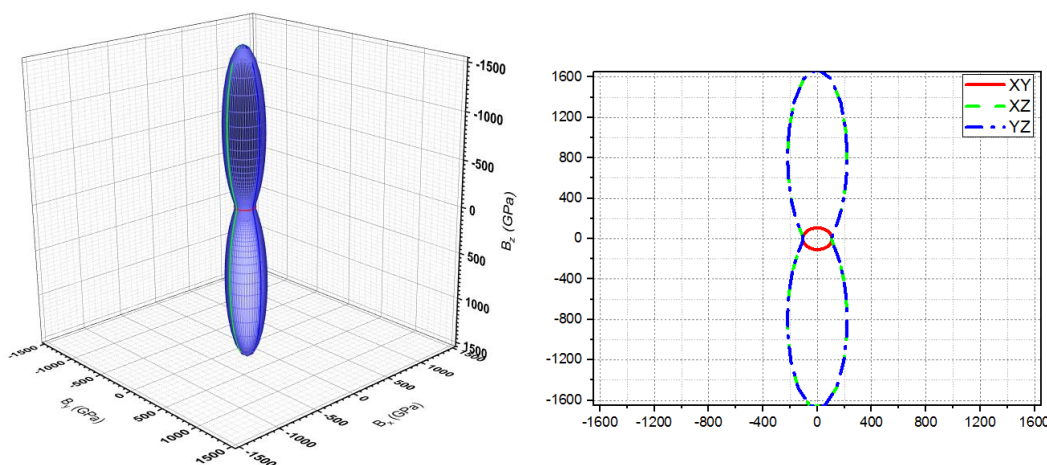


Figure III 14 : Le module de compressibilité (B) 3D et 2D pour CsAuCl<sub>3</sub>.

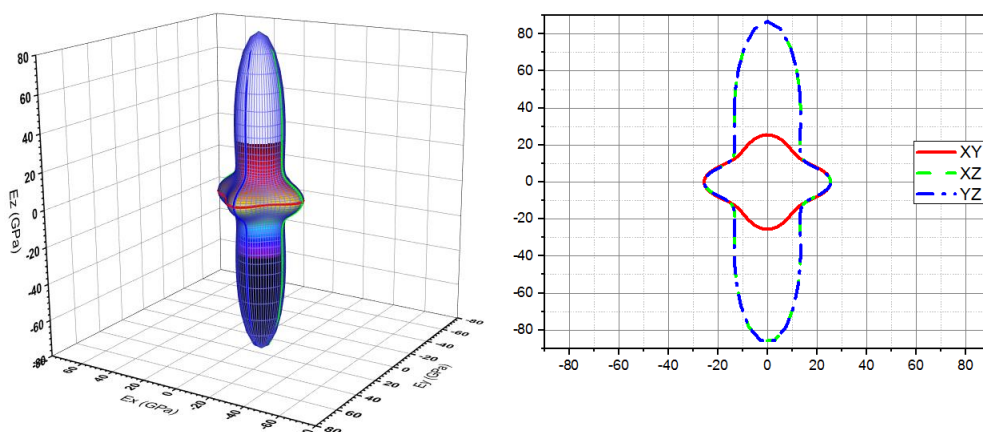


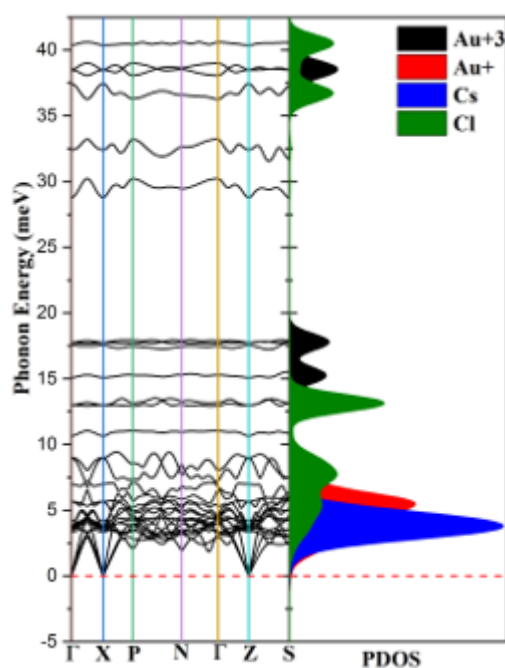
Figure III 15 : Le module de Young 3D et 2D pour CsAuCl<sub>3</sub>.

### III.4.5 Propriétés Vibrational et stabilité de CsAuCl<sub>3</sub>

Pour vérifier davantage la stabilité du composé CsAuCl<sub>3</sub> avec une structure de symétrie I4/mmm, nous présentons les courbes de dispersion des phonons et la densité d'état des phonons (PDOS), calculé par la méthode PW-PP en code ABINIT. Les résultats calculés sont présentés sur la figure III16. En effet, nous n'avons trouvé aucune valeur négative pour la fréquence des phonons indiquant la stabilité de CsAuCl<sub>3</sub> dans le système tétragonal. Ici, il y a N=10 atomes dans la maille primitive pour le système CsAuCl<sub>3</sub>. Le nombre total de branches selon la dispersion des phonons est de 3N, trois de ces branches sont acoustiques, et 27 branches optiques. Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, où les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et la dernière est

longitudinale (LA). Les phonons TA ont de petites énergies par rapport aux phonons (LA), les phonons (TA) se propagent à faible vitesse par rapport aux phonons (LA). D'autre part, les branches optiques susceptibles d'être excitables par un rayonnement électromagnétique infrarouge sont définies par des phonons optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO).

A partir de la densité d'état Phonon, on a trouvé que les modes optiques élevés sont déterminés par les vibrations de l'atome Cl avec une petite contribution de l'atome  $\text{Au}^{+3}$ , alors que les autres atomes vibrent à des degrés divers dans les modes acoustique et optique. Les gammes d'énergie [10, 15] meV et [27.5, 32.5] meV sont dominé par les vibrations de l'atome Cl, et la gamme d'énergie [15, 20] meV est dominé par l'atome  $\text{Au}^{+3}$ . Les modes acoustiques sont déterminés par les vibrations de l'atome Cs avec une petite contribution des atomes  $\text{Au}^+$  et Cl. La dernière remarque qu'il faut noter de ces graphes, que ces deux graphes contiennent une lacune à la gamme d'énergie [20, 28.7] meV, en raison de la grande différence entre les poids des atomes Cl et Au qui constituent ce matériau.



*Figure III 16 : structure de bande des phonons et densité d'état partiel des phonons (PDOS) pour  $\text{CsAuCl}_3$ .*

Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques du composé  $\text{CsAuCl}_3$  en considérant la capacité thermique dépendant de la température ( $C_V$ ), de l'entropie et de l'énergie libre pour les systèmes tétragonal comme le montrent les Fig. III (17-18-19-20). On a trouvé que l'entropie augmente en fonction de la température, cela a conduit au passage d'un état ordonné à un état désordonné (augmentation de l'agitation moléculaire). La capacité calorifique a augmenté avec l'augmentation de la température à basse température (jusqu'à  $\sim 300$  K), où la contribution des phonons à la capacité calorifique est proportionnelle à  $T^3$ . Cependant, à des

températures élevées ( $> 300\text{K}$ ), le  $C_V$  atteint la valeur maximale et devient constant en fonction de la température, cette limite maximale est dite la grandeur constante de Dulong-Petit et cette valeur est d'environ  $249 \text{ J / (mol-cell. K)}$  égale à  $(3N R=30R)$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31451 \text{ J / mol}$ ). Aussi, nous avons trouvé que l'énergie libre  $F$  diminuait avec l'augmentation de la température. En effet, nos résultats indiquent la stabilité dynamique du composé  $\text{CsAuCl}_3$  pour le système tétragonal.

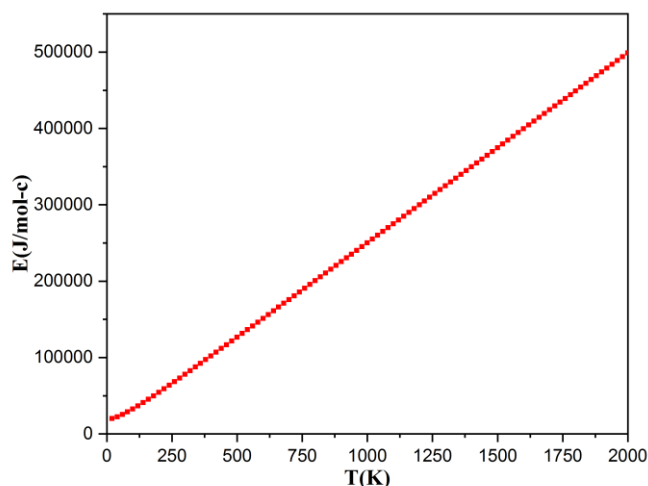


Figure III 17 : La dépendance à la température de l'Énergie interne  $E$  pour  $\text{CsAuCl}_3$

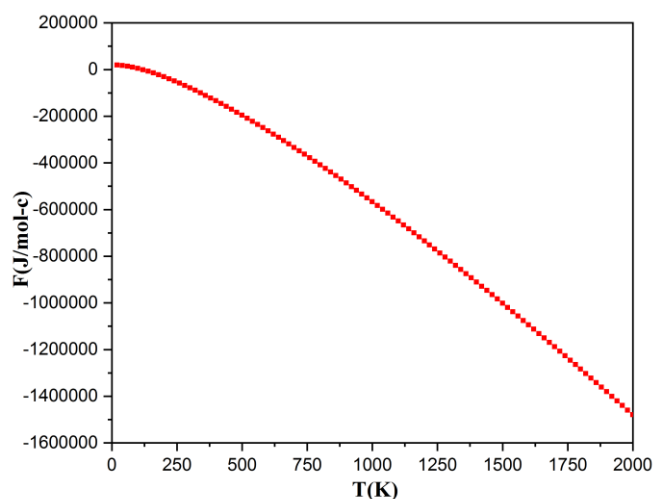


Figure III 18 : La dépendance à la température de l'énergie libre pour  $\text{CsAuCl}_3$ .

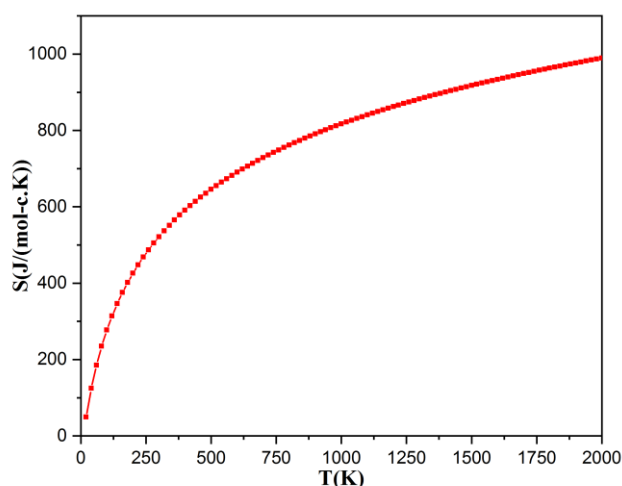


Figure III 19 : La dépendance à la température de l'Entropie pour  $\text{CsAuCl}_3$ .

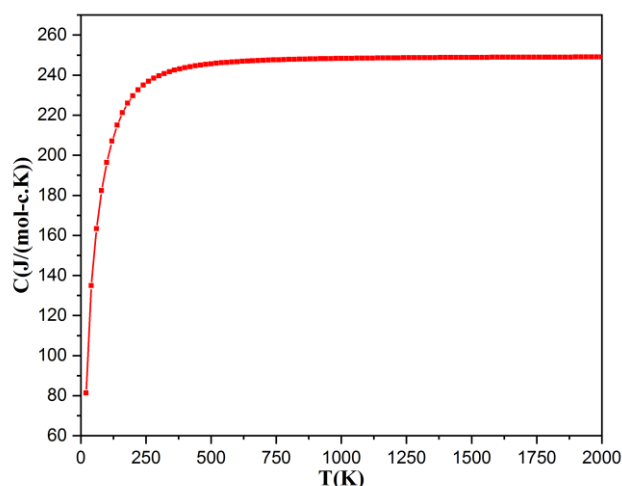


Figure III 20 : La dépendance à la température de la capacité thermique pour  $\text{CsAuCl}_3$ .

### III.5 conclusion

Afin d'étudier la stabilité énergétique, mécanique et thermodynamique du composé  $\text{CsTiCl}_3$  en symétrie cubique et tétragonale, nous avons effectué le calcul par DFT. Les composés en général sont stables, on a constaté que les composés  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$  présentes une bande gap indirecte avec des valeurs égales à (W-L) : 1.072 eV et ( $\Gamma$ - $\Delta$ ) : 0.291eV pour  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$  respectivement, et des gaps optiques égaux à 1.65 eV (0.49 eV) qui se situent dans la région visible et infrarouge pour  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$  respectivement. Le matériau  $\text{CsTiCl}_3$  a une faible absorption dans le visible selon la courbe d'absorption, on a également trouvé que les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie

de formation ont une valeur négative pour les deux composés. D'après les constants élastiques, on peut confirmer la stabilité mécanique des matériaux CsTlCl<sub>3</sub> et CsAuCl<sub>3</sub>. Le composé CsAuCl<sub>3</sub> a une forte absorption dans la région visible selon la courbe d'absorption, ce qui indique que le système CsAuCl<sub>3</sub> est un bon candidat pour les applications de cellules solaires. De plus, ce composé a un indice de réfraction dans la direction xx supérieur à l'indice de réfraction dans la direction zz. La structure de bande des phonons et les propriétés thermodynamiques indiquent que le composé CsAuCl<sub>3</sub> est thermodynamiquement stable.

## References

1. Retuerto, M. *et al.* Synthesis and properties of charge-ordered thallium halide perovskites, CsTl<sup>+</sup><sub>0.5</sub>Tl<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>X<sub>3</sub> (X = F or Cl): Theoretical Precursors for Superconductivity? *Chem. Mater.* **25**, 4071–4079 (2013).
2. Yin, Z. P. & Kotliar, G. Rational material design of mixed-valent high-Tc superconductors. *EPL (Europhysics Lett.)* **101**, 27002 (2013).
3. Kangsabanik, J., Ghorui, S., Aslam, M. & Alam, A. Optoelectronic Properties and Defect Physics of Lead-free Photovoltaic Absorbers Cs<sub>2</sub>Au<sup>I</sup>Au<sup>III</sup>X<sub>6</sub> (X= I, Br). *Phys. Rev. Appl.* **13**, 1–10 (2020).
4. Retuerto, M. *et al.* Hole doping and structural transformation in CsTl<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.* **54**, 1066–1075 (2015).
5. N. Matsushita, H. Ahsbahi, S. S. Hafner, and N. K. Crystal Structure of Mixed-Valence Gold Compound, Cs<sub>2</sub>Au<sup>I</sup>Au<sup>III</sup>Cl<sub>6</sub> up to 18 GPa. *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7**, 329–331 (1998).
6. Bajorowicz, B. *et al.* Integrated Experimental and Theoretical Approach for Efficient Design and Synthesis of Gold-Based Double Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **124**, 26769–26779 (2020).
7. P. Hohenberg and W. Kohan. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **136**, 864–871 (1964).
8. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. wien2k. *An Augment. Pl. wave+ local orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop.* **60**, (2001).
9. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
10. Wu, Z. & Cohen, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, (2006).
11. Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 5–8 (2009).
12. Gonze, X. *et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582–2615 (2009).
13. Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* **71**, 809–824 (1947).
14. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751–767 (1976).
15. Murtaza, G. & Ahmad, I. First principle study of the structural and optoelectronic

- properties of cubic perovskites CsPbM<sub>3</sub> (M= Cl, Br, I). *Phys. B Condens. Matter* **406**, 3222–3229 (2011).
16. Green, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1305–1310 (2008).
  17. Born, M., Huang, K. & Lax, M. Dynamical theory of crystal lattices. *Am. J. Phys.* **23**, 474 (1955).
  18. Afaq, A., Bakar, A., Shoaib, M., Ahmed, R. & Asif, A. Structural, elasto-mechanical and phonon-related properties of MnCrP: A DFT Study. *Int. J. Mod. Phys. B* **34**, (2020).
  19. Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner. *Leipzig und Berlin* (1928).
  20. Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65**, 349 (1952).
  21. Haines, J., Jm, L. & Bocquillon, G. SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS. **1955**, 1–23 (2001).
  22. Wu, S., Naghavi, S. S., Fecher, G. H. & Felser, C. A critical study of the elastic properties and stability of Heusler compounds: Phase change and tetragonal X<sub>2</sub>YZ compounds. 1–16 (2017).
  23. Ravindran, P. *et al.* Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* **84**, 4891–4904 (1998).
  24. Ranganathan, S. I. & Ostoja-Starzewski, M. Universal elastic anisotropy index. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 3–6 (2008).
  25. Nye, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices.* (Oxford university press, 1985).
  26. Edward, S., Anderson, O. L. & Schreiber, S. N. Elastic constants and their measurement. (1974).
  27. Anderson, O. L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909–917 (1963).
  28. Fine, M. E., Brown, L. D. & Marcus, H. L. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scr. Metall.* **18**, 951–956 (1984).



## **Chapitre IV**

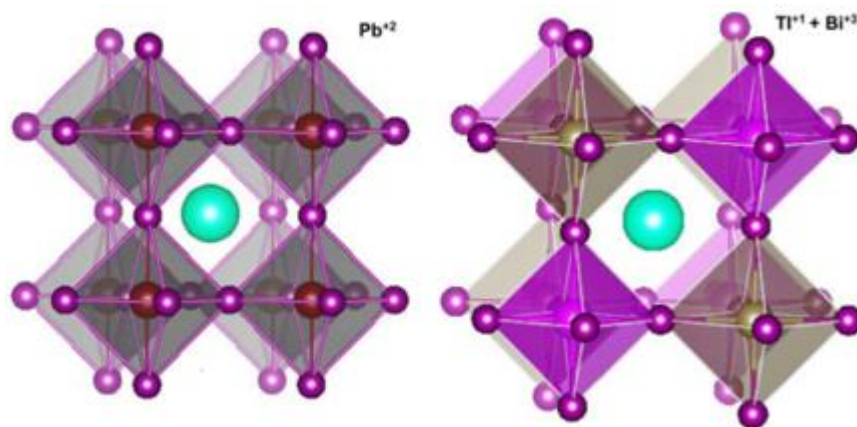
**Effet de pression sur l'halogénure double  
pérovskite  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$**

### IV.1 Introduction

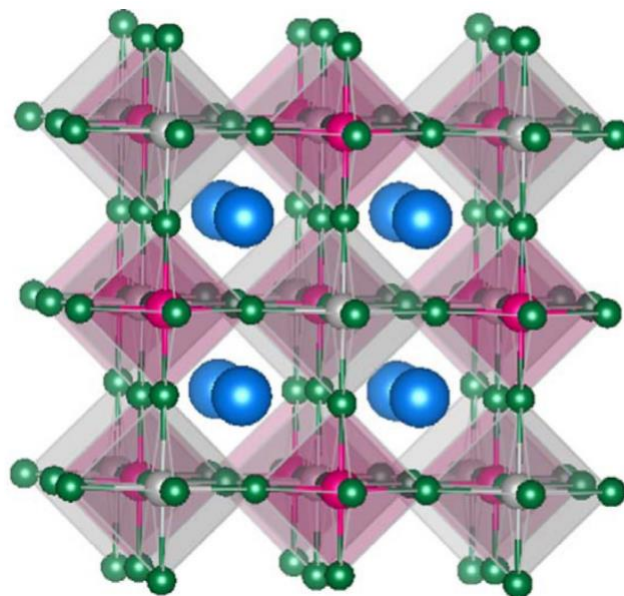
Le développement récent des pérovskites doubles halogénures A<sub>2</sub>B'B''X<sub>6</sub> avec des bandes interdites favorables a fourni une nouvelle direction de recherche pour les cellules solaires pérovskites stables sans Pb<sup>1</sup>. Ici, nous proposons une nouvelle double pérovskite sans plomb Cs<sub>2</sub>TlBiX<sub>6</sub> comme candidat potentiel pour l'absorbeur de cellules solaires<sup>1,2</sup>. Le matériau Cs<sub>2</sub>TlBiX<sub>6</sub> adopte une structure de double pérovskite cubique avec le groupe d'espace Fm-3m<sup>1-3</sup>. La bande gap directe et la forte absorption optique de ce matériau dans la gamme d'énergie visible impliquent que Cs<sub>2</sub>TlBiI<sub>6</sub> peut être un candidat potentiel pour une cellule solaire à base de pérovskite<sup>1</sup>.

### IV.2 Structure cristallographique

Une visualisation de la structure basique et double pérovskite est illustrée à la figureIV1, ce qui montre que comme la structure basique de la pérovskite (ABX<sub>3</sub>), la double pérovskite A<sub>2</sub>B'B''X<sub>6</sub> est une structure 3D d'octaèdres connectés aux coins avec des cations A monovalents (ici, Cs<sup>+</sup>) occupant des cavités cube octaédriques dans la structure. De la comparaison directe avec CsPbCl<sub>3</sub>, il est clair que la double pérovskite étudiée Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> est obtenue en remplaçant les ions divalents Pb<sup>+2</sup> par des ions monovalents Tl<sup>+</sup> et trivalents Bi<sup>3+</sup> formant ainsi une alternance d'octaèdres Tl<sup>+</sup> et Bi<sup>3+</sup> dans la structure. Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> cristallise en structure elpasolite qui correspond à une double pérovskite idéale de groupe d'espace Fm-3m, cette structure est un réseau d'octaèdres à coins partagés avec des ions Cs<sup>+</sup> au milieu de la cavité cube octaédriques, chaque Cs<sup>+</sup> est coordonné à 12 ions Cl<sup>-</sup> tandis que chaque Tl et Bi est coordonné à 6 ions Cl<sup>-</sup>. Le modèle polyédrique de Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> dans la figureIV2 montre les octaèdres TlCl<sub>6</sub> et BiCl<sub>6</sub> qui alternent le long des directions [100], [010] et [001]. Les centres des octaèdres sont occupés par Tl ou Bi alternant dans une configuration de rock-salt.



*Figure IV 1: Maille unitaire de CsPbCl<sub>3</sub> et Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> illustrant la comparaison structurale entre la basique et double pérovskite.*



*Figure IV 2: La super cellule optimisée de Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> double pérovskite. Les ions Cs, Tl, Bi et Cl sont représentés en bleu, gris, rose et vert respectivement.*

### IV.3 Détail de calcul

Nous avons effectué le premier calcul de principe en utilisant des ondes planes augmentées linéarisées à full-potentiel (FP-LAPW)<sup>4</sup>, telle qu'implémentée dans le code Wien2k<sup>5</sup>. Le schéma d'approximation généralisée du gradient (GGA) de Wu-Cohen (WC)<sup>6,7</sup>, a été utilisé pour l'optimisation structurale avec les paramètres de convergence incluant les  $16 \times 16 \times 16$  k – points pour la zone de Brillion (BZ). Le paramètre de coupure de KMax RMT = 7 a été défini et les rayons de sphère muffin-tin RMT ont été choisis comme égaux à 2.3, 2.3, 2.0, 2.3 (a.u) pour les atomes Cs, Tl, Cl, Bi respectivement. Ensuite, le récent potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) a été utilisé pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques<sup>8</sup>. On a utilisé le code ABINIT<sup>9</sup>. Ici, nous avons considéré la méthode du pseudo-potentiel des ondes planes (PW-PP) en utilisant la théorie des perturbations fonctionnelles de densité DFPT avec GGA-PBE. Dans cette méthode, l'énergie de coupure a été fixée à 50 Ha et une grille de points k Monkhorst-Pack de  $6 \times 6 \times 6$  pour vérifier la valeur du paramètre de maille.

## IV.4 Résultats et Discussions

### IV.4.1 Propriétés structurales

Le paramètre de maille obtenus après optimisation est mentionné dans le tableau IV1. De plus, les positions atomiques après relaxation sont présentées dans le tableau IV2. Les paramètres de réseau déterminés par l'approche de la méthode FP-LAPW sont plus proches de la valeur du résultat précédent par rapport à la méthode PW-PP. Ces paramètres de réseau optimisé ont été obtenu en ajustant l'énergie cristalline totale en fonction du volume de cellule unitaire, comme indiqué sur la figure IV3 en utilisant l'équation de Murnaghan<sup>10</sup>.

$$E = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_P} \cdot \left[ \frac{1}{\left( (B_P - 1) \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B_0} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_P - 1)} \right] / 14703.6$$

$B_0$  : est le module de compressibilité.

$B_P$  : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

$V$  : volume de la maille.

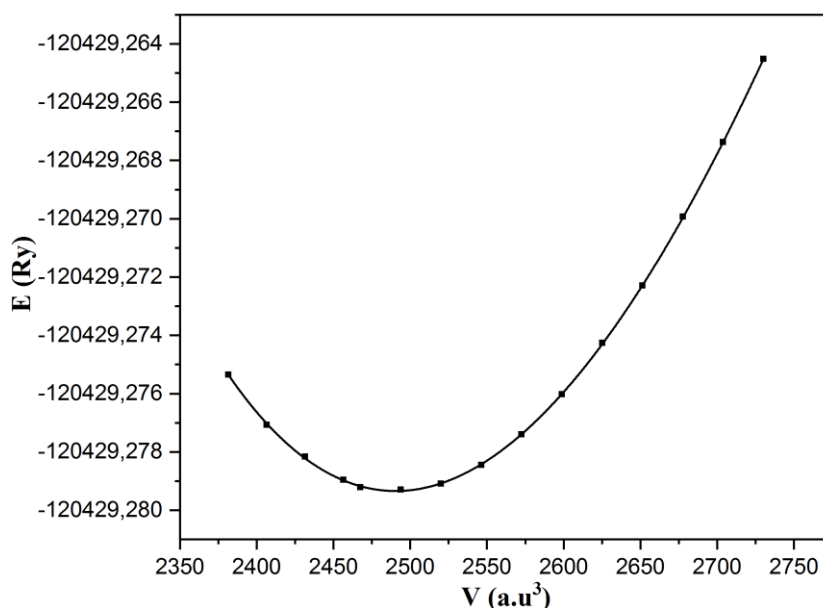
$E$  : énergie totale.  $E_0, V_0$ : (L'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de la fonction  $V$  au minimum  $V_0$

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$$

La dérivée du module de compression  $B'$  est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B_P = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$$



**Figure IV 3:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

Notez que nous présentons les valeurs du module de compressibilité  $B_0$  et de la dérivée de pression  $B_p$  dans le tableau IV1. Le tableau IV2 montre les longueurs de liaison entre deux atomes après relaxation. Ici, on a considéré le rayon ionique effectif selon Shannon<sup>11</sup>; Tl<sup>VI</sup> ( $r^{VI} = 1.50\text{\AA}$ ), Cs<sup>+</sup> ( $r^{VI} = 1.67\text{\AA}$ ), Bi<sup>+3</sup> ( $r^{VI} = 1.03\text{\AA}$ ) et Cl<sup>-</sup> ( $r^{VI} = 1.81\text{\AA}$ ). On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomique. On a trouvé que la distance est inférieure à la somme ionique sphérique, ce qui indique l'existence des liaisons covalentes entre les atomes Tl<sup>+</sup>-Cl et Bi<sup>+3</sup>-Cl pour le composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>. La distance est presque égale à la somme ionique sphérique qui indique la présence des liaisons ioniques entre les atomes Cs-Cl.

**Tableau IV 1:** Paramètres du réseau, module de compressibilité  $B$  sa dérivée  $B'$ , l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  et de l'enthalpie de formation  $\Delta H$  pour Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> avec le code WIEN2K et ABINIT.

Space Group	method	a(Å)	$E_{coh}$ (eV)	$\Delta H$ (eV)	$B_0$ (GPa)	$B_p$ (GPa)
	FP-LAPW	11.38	-34.04	-17.19	22.5	4.8
$Fm\bar{3}m$	PW-PP	11.588	-	-	-	-
	autre travail[2]	11.3199	-	-	-	-

**Tableau IV 2: La distance entre deux atomes ( $d_{atom}$ ) et la somme sphérique atomique de Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.**

Atom bonding	$d_{atom}$ (Å)	Atomic spherical sum ( $r_x+r_{Cl}$ ) (Å)
Cs-Cl	4.02	3.48
Tl- Cl	2.99	3.31
Bi-Cl	2.70	2.84

Pour étudier la stabilité thermodynamique du composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>, nous avons calculé l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  et l'enthalpie de formation  $\Delta H$  comme :

$$E_{coh}^{Cs_2TlBiCl_6} = \left( E_{Cs_2TlBiCl_6} - 2E_{atom}^{Cs} - E_{atom}^{Tl} - E_{atom}^{Bi} - 6E_{atom}^{Cl} \right)$$

$$\Delta H_{Cs_2TlBiCl_6} = \left( E_{Cs_2TlBiCl_6} - 2E_{solid}^{Cs} - E_{solid}^{Tl} - E_{solid}^{Bi} - \frac{6}{2}E_{gas}^{Cl_2} \right)$$

Où  $E_{CsMCl_3}$  est l'énergie totale par maille unitaire de composé vrac, où l'élément M=Tl, Au.

$E_{solid}^X$  (X=Cs, M): représente l'énergie totale par atome de l'élément X à l'état solide pur.

$E_{gas}^{Cl_2}$ : est les énergies totales par molécule de Cl<sub>2</sub>,  $E_{atom}^X$  ( X =Cs, M, Cl) est l'énergie totale de l'atome X à l'état libre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV1. À partir de l'énergie de cohésion et de l'énergie de formation, nous avons constaté que le système Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> est énergétiquement stable.

#### IV.4.2 Propriétés électroniques de Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>

Les Fig.IV4 et Fig.IV5 montrent la structure de bande électronique et la densité d'états calculée avec les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Notez que nous avons utilisé les calculs de potentiel TB-mBJ du matériau Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>. Dans la figure IV4, on a trouvé que le système montre une bande gap directe. Le maximum de la bande de valence (VBM) se produit au point  $\Gamma$ . Le minimum de bande de conduction (CBM) se situe au point  $\Gamma$ . En effet, la bande gap était d'environ 2,84 eV dans le visible. Il est à noter que nos résultats sont relativement en bon accord avec ceux du Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> cubique<sup>2</sup>.

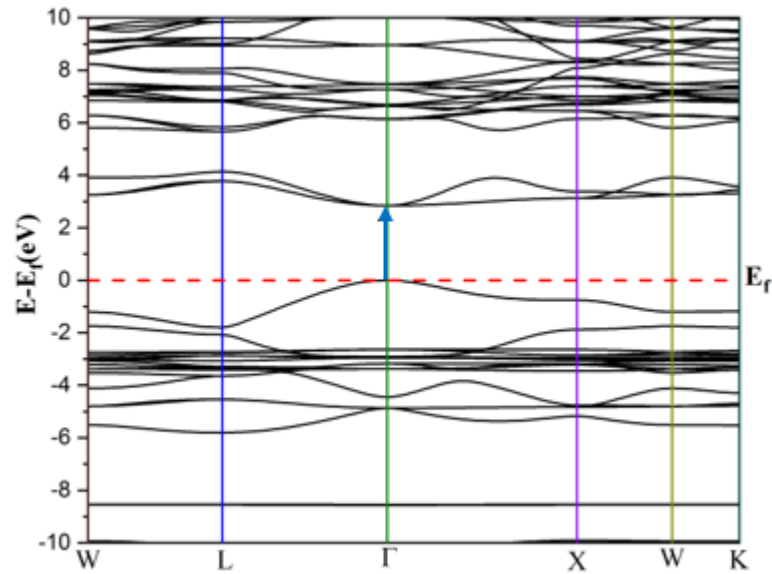


Figure IV 4 : Structure de bande électronique pour Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

La figure IV5 représente la densité totale et partielle des états (DOS et PDOS) pour Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>. La bande de valence haute autour du niveau de Fermi s'étend sur l'intervalle (0 à -6 eV), dans la gamme d'énergie [-2, -4] eV est dominé par les états p de Cl avec une petite contribution des états d de Tl<sup>+1</sup> pour former une orbitale hybride (moléculaire). Cette distribution mutuelle des électrons indique l'existence d'une liaison covalente entre les atomes Tl<sup>+1</sup> et les atomes Cl. Alors que dans la gamme d'énergie [-4, -6] eV, la contribution des états p de Bi<sup>+3</sup> était plus importante, ce qui peut prédire l'existence d'une liaison covalente plus forte Bi-Cl par rapport au Tl-Cl. Par contre, la gamme d'énergie [-8, -9] eV est dominée par les états P de Cs, et on note l'absence des états électroniques de Tl<sup>+1</sup>, Bi<sup>+3</sup> ainsi que les atomes Cl. Cela peut indiquer la nature ionique de la liaison entre les atomes de Cs et les atomes de Cl. Cependant, nous avons constaté que la région du niveau de Fermi (VBM et CBM) est dominée par les états s de Tl<sup>+</sup> (BV) et les états p de Bi<sup>+3</sup> (BC) pour la structure Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

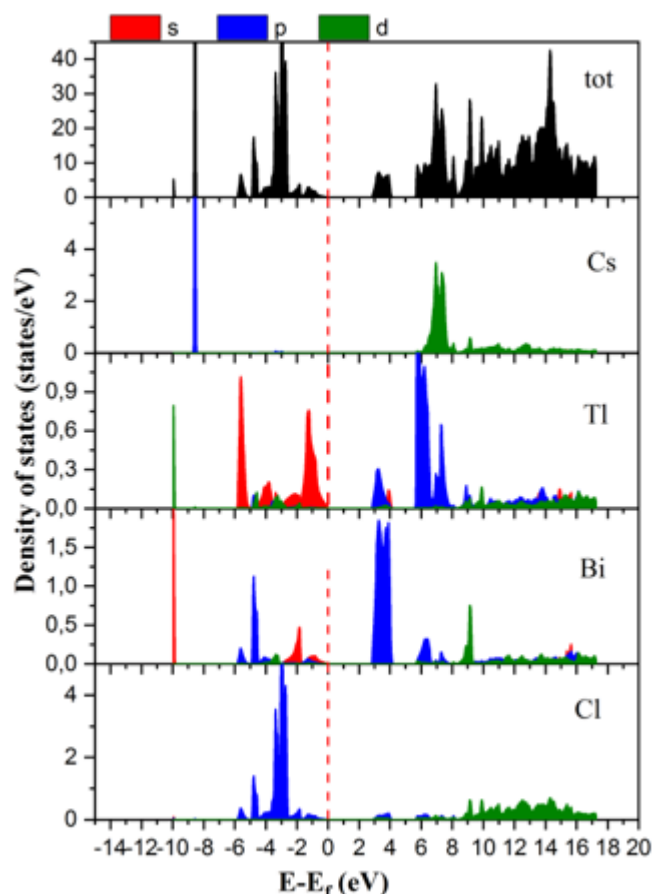


Figure IV 5 : Densité d'états pour Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

Pour analyser plus en détail ces résultats, nous proposons l'étude de la densité de charge électronique comme le montre la figure IV6 pour les structures Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>. Nous remarquons que la distribution de charge autour des sites Cs est complètement sphérique, et l'espace interstitiel entre Cs et Cl est presque vide. Cela donne lieu au caractère ionique de la liaison CS-Cl. La forme de la densité électronique autour des sites Tl<sup>+1</sup> et Bi<sup>+3</sup> change en une forme presque en dumb-bell, ceci confirme l'existence d'une liaison covalente entre (Tl<sup>+1</sup>, Bi<sup>+3</sup>) et Cl. Selon la figure IV6 on peut voir que la liaison covalente Bi-Cl est plus forte que la liaison covalente Tl-Cl.

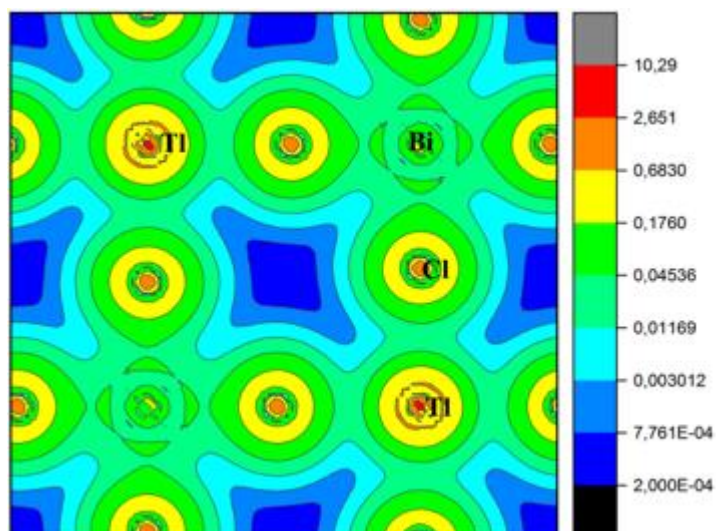
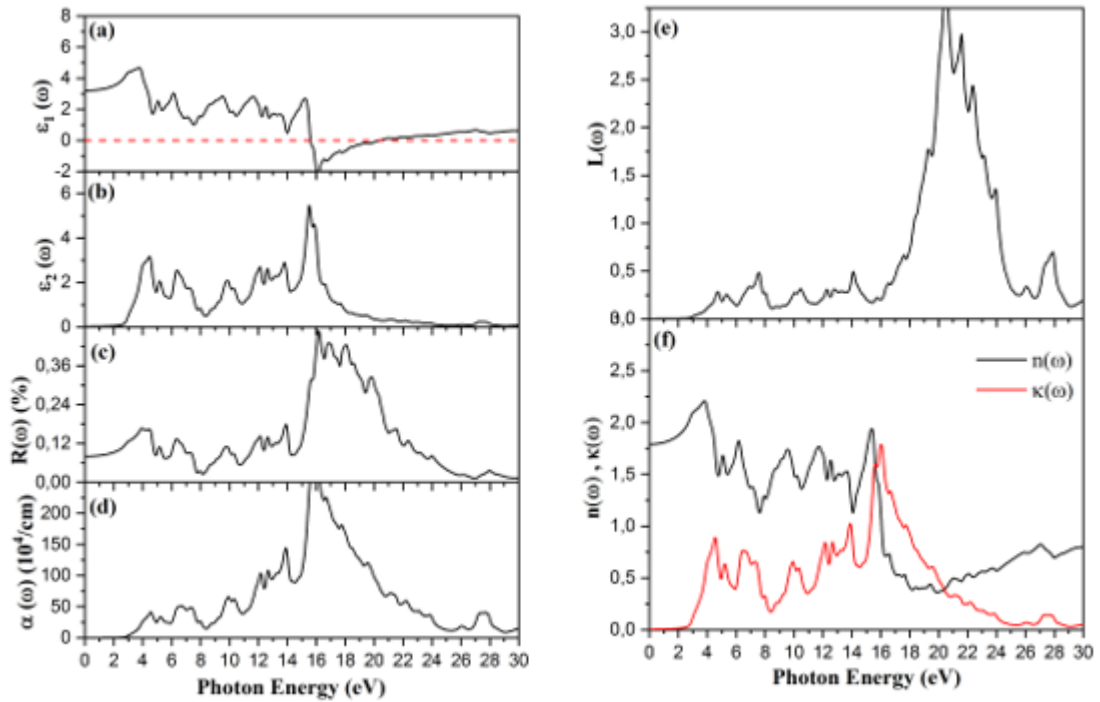


Figure IV 6 : Densité de charge électronique en 2-D pour Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub>.

#### IV.4.3 Propriétés optiques de Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub>

On présente la fonction diélectrique, la réflectivité, l'absorption, les spectres de fonction de perte d'énergie et l'indice de réfraction du composé Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub> sur la figure IV7. Ici, le potentiel mBJ a été considéré dans les calculs des propriétés optiques. Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ , pics principaux observés en A : 2,8 eV, en B : 4,48 eV, en C : 6,35 eV, en D : 12,09 eV, en E : 15,5 eV pour le composé Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub>. Les pics A et B interprètent les transitions des électrons entre les états Ti-s (BV) et les états Bi-p (BC), le pic C correspondent aux transition entre les états Cl-p avec certains états de Ti-d (BV) et les états p de Ti (BC), D est due aux transitions entre les états p de Bi (BV) et les états p de Ti avec quelques états d de Cs dans la bande de conduction, et E des états Ti-s (BV) vers les états d de Cl (BC). La valeur de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  dans les limites de fréquence zéro prend la valeur de 3,20, selon la partie réelle de la fonction diélectrique. La fonction de perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  est un paramètre optique important qui décrit la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un certain matériau. Les pics de  $L(\omega)$  à 20,45 eV correspondent à la réduction brutale de  $R(\omega)$ . Ces pics représentent les caractéristiques associées à la résonance plasma et c'est ce qu'on appelle la fréquence plasma  $\omega_p$ . La fréquence plasma décrit la valeur critique pour la transition du comportement métallique [ $\epsilon_1(\omega) < 0$ ] vers le comportement diélectrique [ $\epsilon_1(\omega) > 0$ ] du matériau. D'autre part, l'indice de réfraction statique  $n(0)$  dans les limites de fréquence nulle était de 1,79.



**Figure IV 7 :** (a)  $\epsilon_1(\omega)$  réel et (b) partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique du Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>. (c) la réflectivité  $R(\omega)$ , (d) l'absorption  $\alpha(\omega)$ , (e) la fonction de perte  $L(\omega)$  et (f) l'indice de réfraction du Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

De plus, nous avons étudié l'effet de la pression sur le coefficient d'absorption lorsque on applique une pression extérieure au matériau. Tout d'abord, on a calculé la bande gap en fonction de la pression appliquée, comme indiqué sur la figure IV8 (a). Fait intéressant, on a constaté que la nature directe de la bande gap était préservée ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ), et la valeur de la bande gap directe diminuait linéairement en fonction de la pression jusqu'à 10 GPa (comme indiqué par l'encart). Cependant, la courbe commence à dévier à des pressions plus élevées (>10 GPa). Cela montre qu'une pression de 10 GPa représente le point critique et peut désigner une transition de phase à une pression supérieure 10 GPa. Ensuite, nous présentons l'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de la pression appliquée, comme illustré sur la figure IV8 (b). On a trouvé une augmentation et un décalage du spectre d'absorption dans la région visible. De plus, le coefficient d'absorption peut être amélioré en appliquant une pression externe inférieure à 10 GPa. En effet, le coefficient d'absorption à 10 GPa était 5 à 6 fois plus grand que celui à pression nulle.

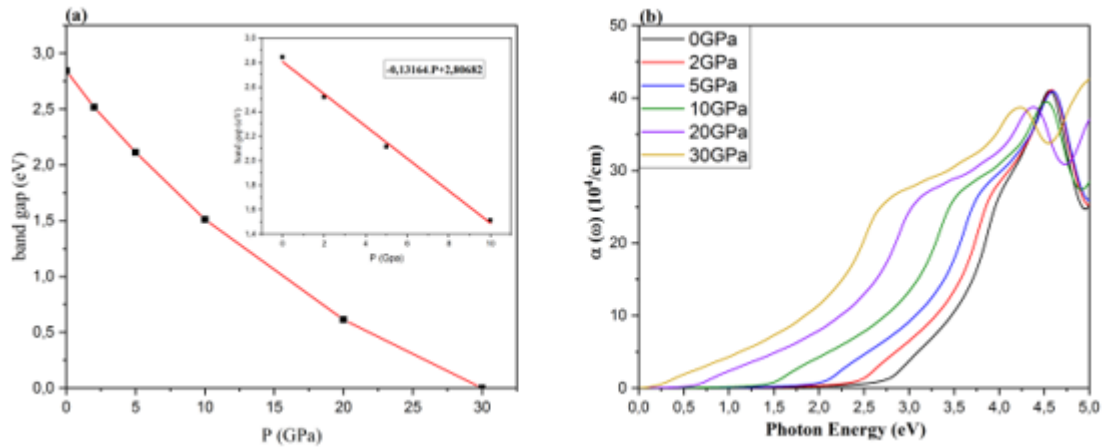


Figure IV 8 : Dépendant de la pression (a) structure de bande électronique et (b) absorption  $\alpha(\omega)$  du composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

#### IV.4.4 Propriétés élastiques de Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>

Les propriétés élastiques sont définies par la résistance d'un cristal à la déformation lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique externe. Pour étudier la stabilité mécanique du composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> pour le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$  en utilisant la méthode FP-LAPW. La magnitude de  $C_{11} = 54,41\text{GPa}$ ,  $C_{12} = 6,29\text{GPa}$  et  $C_{44} = 4,59\text{GPa}$ . Il est noté que les conditions de stabilité mécanique pour la structure cubique selon les relations de Born<sup>12</sup> sont données par  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > C_{12}$  et  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . En effet, toutes ces conditions sont satisfaites pour le système cubique, indiquant leur stabilité mécanique. Le système cubique a la compression  $C_{11}$  est de huit à onze fois supérieure aux constantes de cisaillement ou de torsion :  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . D'autre part, le module de compression (bulk modulus) B, le module de cisaillement G, le module de Young E, et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont calculés par le Voigt-Reuss-Hill<sup>13,14</sup>.

Nous avons obtenu un module de compressibilité (B) de 22,33GPa, un module de cisaillement (G) de 9,58GPa et un module de Young (E) de 25,15GPa. La valeur des modules de compressibilité B ou  $C_{11}$  était supérieure au module de cisaillement G ou aux constantes élastiques de cisaillement ( $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). De plus, le matériau est plus résistant au changement de volume par pression appliquée par rapport à la déformation de forme. Pour classer les composés en matériaux fragiles ou ductiles, nous avons calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile égale à 1,75 (fragile  $< 1,75 <$  ductile)<sup>15</sup>. La valeur de B/G est égale à 2,33 indiquant que le composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> est ductile. Il est noté que les matériaux covalents ont des valeurs de coefficient de Poisson  $\nu$  inférieures à 0,1 et pour les matériaux ioniques,  $\nu$  est de l'ordre de 0,25<sup>16</sup> alors que pour les matériaux métalliques  $\nu$  est typiquement proche de 0,42<sup>17,18</sup>. Dans la phase cubique du composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>, nous

avons trouvé que le coefficient de Poisson est égal à 0,31. Cela indique qu'il existe une forte liaison ionique pour le composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

#### IV.5 conclusion

En résumé, nous avons étudié la stabilité énergétique, mécanique et thermodynamique du composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> dans la structure cubique. Nous avons effectué le premier principe de calcul en utilisant la méthode des full-potential ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> est en général stable dans le groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m. Nous avons constaté que les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation ont une valeur négative indiquant la stabilité thermodynamique du composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>. À partir des constants élastiques, nous pouvons confirmer la stabilité mécanique de ce matériau, où nous avons constaté que le composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> est de nature ductile. De plus, nous avons trouvé que le composé Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> présente une bande interdite directe avec des valeurs égales à ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) : 2,84eV qui se situe dans la région visible. Même si le gap direct appartient à la région visible, le coefficient d'absorption était faible dans cette région selon la courbe d'absorption. En conclusion, nous avons constaté que le coefficient d'absorption pouvait être amélioré en appliquant une pression. Ici, nous avons trouvé que les 10 GPa représentaient un point critique pour une transition de phase. Le coefficient d'absorption peut être amélioré en appliquant une pression inférieure à 10 GPa (pression critique). En effet, le coefficient d'absorption à 10 GPa était 5 à 6 fois supérieur à celui à pression nulle. Dans l'ensemble, nous avons constaté que la pression peut être une approche intéressante pour améliorer le coefficient d'absorption et par la suite des performances optimales pour les applications de cellules solaires.

## References

1. Nair, S., Deshpande, M., Shah, V., Ghaisas, S. & Jadkar, S. Cs<sub>2</sub>TlBiI<sub>6</sub>: A new lead-free halide double perovskite with direct band gap. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
2. Savory, C. N., Walsh, A. & Scanlon, D. O. Can Pb-Free Halide Double Perovskites Support High-Efficiency Solar Cells? *ACS Energy Lett.* **1**, 949–955 (2016).
3. Savory, C. N. A Theoretical Exploration of Emerging Solar Absorber Materials. *Dr. thesis, UCL (University Coll. London)*. (2018).
4. P.Hohenberg and W.Kohan. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **136**, 864–871 (1964).
5. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. wien2k. *An Augment. Pl. wave+ local orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop.* **60**, (2001).
6. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
7. Wu, Z. & Cohen, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, (2006).
8. Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 5–8 (2009).
9. Gonze, X. *et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582–2615 (2009).
10. Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* **71**, 809–824 (1947).
11. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751–767 (1976).
12. Born, M. & Huang, K. Dynamical theory of crystal lattices Oxford University Press. *London, New York* (1954).
13. Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner. *Leipzig und Berlin* (1928).
14. Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65**, 349 (1952).
15. Shein, I. R. & Ivanovskii, A. L. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AIB<sub>2</sub>-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. (2008) doi:10.1088/0953-8984/20/41/415218.
16. Haines, J., Jm, L. & Bocquillon, G. SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS. **1955**, 1–23 (2001).

17. Wu, S., Naghavi, S. S., Fecher, G. H. & Felser, C. A critical study of the elastic properties and stability of Heusler compounds: Phase change and tetragonal X<sub>2</sub>YZ compounds. 1–16 (2017).
18. Pugh, S. F. XCII . Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. **45**, (1954).

# **Chapitre V**

**Chlorure de césium-argent-or (III)**



## V.1 Introduction

Le chlorure de césium-argent-or(III) a été publié pour la première fois en 1918 par Emich<sup>1</sup> a été préparé en faisant réagir du chlorure d'argent et du chlorure d'or(III) avec du chlorure de césium dans une solution d'acide chlorhydrique. Les premières investigations aux rayons X sur des préparations en poudre de chlorure de césium-argent-or ont été faites en 1934 par Elliott<sup>2</sup>, il attribue les différences entre les intensités observées et calculées de certaines interférences au fait que les atomes de chlore sont plus proches des atomes d'or que des atomes d'argent. En 1938, Elliott et Pauling<sup>3</sup> confirment la cellule unitaire primitive cubique précédemment observée par Elliott. Ils donnent maintenant la constante de réseau sous la forme  $a = 5,28 \text{ \AA}$ . L'écart par rapport à la structure idéale de la pérovskite précédemment observé par Elliott pour cette phase est maintenant attribué à la présence de complexes linéaires  $\text{AgCl}_2^-$  et carrés  $\text{AuCl}_4^-$  avec une orientation aléatoire par rapport aux trois axes cristallins cubiques. En plus de la forme cubique de  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ , une forme tétragonale avec les constantes de réseau  $a = 7,38 \text{ \AA}$  et  $c = 11,01 \text{ \AA}$  est proposée par Elliott et Pauling.

## V.2 Détail de calcul

Nous avons effectué le premier principe de calcul en utilisant des ondes planes augmentées linéarisées à full-potential (FP-LAPW)<sup>4</sup>, telle qu'implémentée dans le code Wien2k<sup>5</sup>. Le schéma d'approximation généralisée du gradient (GGA) de Wu-Cohen (WC)<sup>6,7</sup>, a été utilisé pour l'optimisation structurale avec les paramètres de convergence incluant les  $12 \times 12 \times 12$  k – points pour la zone de Brillion (BZ). Le paramètre de coupure de KMax RMT = 7 a été défini et les rayons de sphère muffin-tin RMT ont été choisis comme égaux à 2.3, 2.3, 2.0, 2.3 (a.u) pour les atomes Cs, Ag, Cl, Au respectivement. Ensuite, le récent potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) a été utilisé pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques<sup>8</sup>. On a utilisé le code ABINIT<sup>9</sup>. Ici, nous avons considéré la méthode du pseudo-potential des ondes planes (PW-PP) en utilisant la théorie des perturbations fonctionnelles de densité DFPT avec GGA-PBE. Dans cette méthode, l'énergie de coupure a été fixée à 50 Ha et une grille de points k Monkhorst-Pack de  $4 \times 4 \times 8$  pour calculer les dispersions de phonons et les propriétés thermodynamiques.

### V.3 Résultats et Discussions

#### V.3.1 Propriétés structurales

Les paramètres de maille pour le système tétragonale I4/mmm obtenus après optimisation sont mentionnés dans le tableau V1. De plus, les positions atomiques après relaxation sont présentées dans le tableau V2. Les paramètres de réseau déterminés par l'approche de la méthode FP-LAPW sont plus proches de la valeur expérimentale par rapport au PW-PP méthode. Ces paramètres de réseau optimisés ont été obtenus en ajustant l'énergie cristalline totale en fonction du volume de cellule unitaire, comme indiqué sur la figure V1 en utilisant l'équation de Murnaghan<sup>10</sup>.

$$E = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_P} \cdot \left[ \frac{1}{\left( (B_P - 1) \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B_0} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_P - 1)} \right] / 14703.6$$

$B_0$  : est le module de compressibilité.

$B_P$  : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

$V$  : volume de la maille.

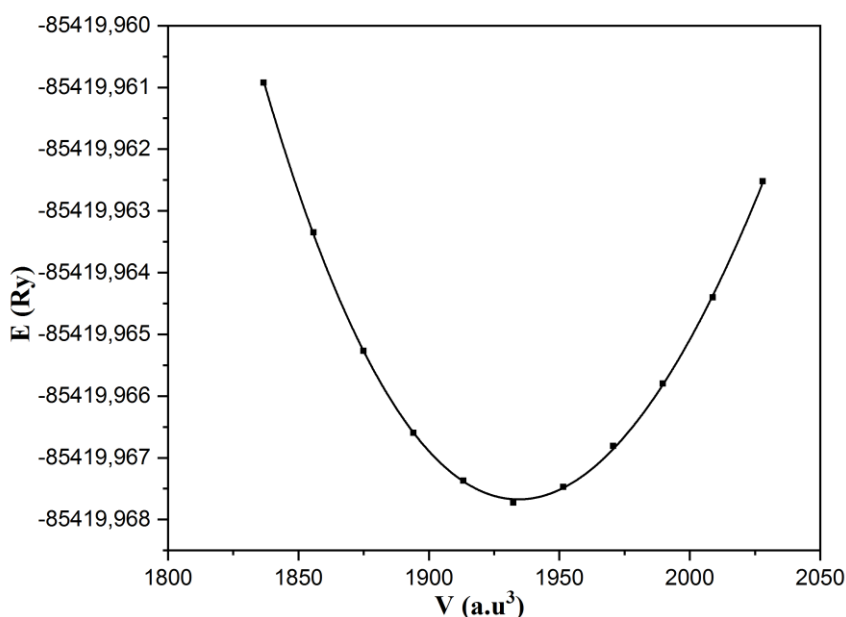
$E$  : énergie totale.  $E_0, V_0$ : (L'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de la fonction  $V$  au minimum  $V_0$

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$$

La dérivée du module de compression  $B'$  est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B_P = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$$



*Figure V 1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .*

Les valeurs du module de compressibilité  $B_0$  et de la dérivée de pression  $B_p$  sont présentés dans le tableau V1. Le tableau V3 montre les longueurs de liaison entre deux atomes après relaxation. Ici, on a considéré le rayon ionique effectif selon Shannon<sup>11</sup>;  $\text{Ag}^+$  ( $r^{\text{VI}} = 1.15\text{Å}$ ),  $\text{Cs}^+$  ( $r^{\text{VI}} = 1.67\text{Å}$ ),  $\text{Au}^{+3}$  ( $r^{\text{VI}} = 0.85\text{Å}$ ) et  $\text{Cl}^-$  ( $r^{\text{VI}} = 1.81\text{Å}$ ). On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomique. On a trouvé que la distance est inférieure à la somme ionique sphérique, ce qui indique la présence des liaisons covalentes entre les atomes Ag-Cl et Au-Cl pour le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ . La distance pour les deux composés est presque égale à la somme ionique sphérique ce qui prouve l'existence des liaisons ioniques entre les atomes Cs-Cl.

*Tableau V 1 : paramètre de maille, bulk modulus  $B_0(\text{Gpa})$ , La dérivée du module de compression  $B_p(\text{Gpa})$  pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  avec code WIEN2K et ABINIT*

	Méthode	a (Å)	b(Å)	c (Å)	$B_0(\text{GPa})$	$B_p(\text{GPa})$
$\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$	FP-LAPW	7.313	11.015	10.709	36.46	4.84
	PW-PP	7.330	11.337	10.660	-	-
	Expérimental [1]	7.38	10.84	11.01	-	-

Tableau V 2 : Les positions atomique pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>

Cs <sub>2</sub> AgAuCl <sub>6</sub>				
	site	x	y	z
Ag <sup>+</sup>	2a	0.00	0.00	0.00
Au <sup>+3</sup>	2b	0.00	0.00	0.50
Cs1	4d	0.00	0.50	0.25
Cs1	4d	0.00	0.50	0.75
Cl 1	4e	0.00	0.00	0.22
Cl 1	4e	0.00	0.00	0.78
Cl 2	8h	0.27	0.27	0.00
Cl 2	8h	0.73	0.73	0.00
Cl 2	8h	0.73	0.27	0.00
Cl 2	8h	0.27	0.73	0.00

Tableau V 3 : La distance entre deux atomes, Énergie cohésive E<sub>coh</sub> et enthalpie de formation par atome pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub> avec le code WIEN2K ( WC-GGA ).

Cs <sub>2</sub> AgAuCl <sub>6</sub>		
E <sub>coh</sub> (eV/atom)	ΔH (eV/atom)	
-3.049	-1.430	
	d <sub>X-Cl</sub> (Å)	r <sub>X</sub> +r <sub>Cl</sub> (Å)
Ag <sup>+</sup> -Cl	2.344	2.96
Au <sup>+3</sup> -Cl	2.360	2.66
Cs-Cl	3.672	3.48

Afin d'étudier la stabilité thermodynamique du composé Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>, nous avons calculé l'énergie de cohésion E<sub>coh</sub> et l'enthalpie de formation ΔH comme :

$$E_{coh}^{Cs_2AgAuCl_6} = \left( E_{Cs_2AgAuCl_6} - 2E_{atom}^{Cs} - E_{atom}^{Ag} - E_{atom}^{Au} - 6E_{atom}^{Cl} \right)$$

$$\Delta H_{Cs_2AgAuCl_6} = \left( E_{Cs_2AgAuCl_6} - 2E_{solid}^{Cs} - E_{solid}^{Ag} - E_{solid}^{Au} - \frac{6}{2} E_{gas}^{Cl_2} \right)$$

Où E<sub>Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub></sub> : est l'énergie totale par maille unitaire de composé vrac.

$E_{\text{Solid}}^X$  ( $X=\text{Cs}, \text{Ag}, \text{Au}$ ): représente l'énergie totale par atome de l'élément X à l'état solide pur.  $E_{\text{gas}}^{\text{Cl}_2}$ : est les énergies totales par molécule de  $\text{Cl}_2$ ,  $E_{\text{atom}}^X$  ( $X = \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cl}$ ) est l'énergie totale de l'atome X à l'état libre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V3. D'après les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'énergie de formation, on constate que le système  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est énergétiquement stable.

### V.3.2 Propriétés électroniques de $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$

Les Fig.V2 et Fig.V3 montrent la structure de bande électronique et la densité d'états calculée avec les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Notez que nous avons utilisé les calculs de potentiel TB-mBJ du matériau  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ . Dans la figure V2, on a trouvé que le système montre une bande gap indirect. Le maximum de la bande de valence (VBM) se produit au point  $\Gamma$ . Le minimum de bande de conduction (CBM) se situe au point  $\Delta$ . ce qui indique que le  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  a une bande interdite indirecte de 0,40 eV est dans la région infrarouge et la transition  $\Gamma$ - $\Gamma$  est égale à 1,06 eV.

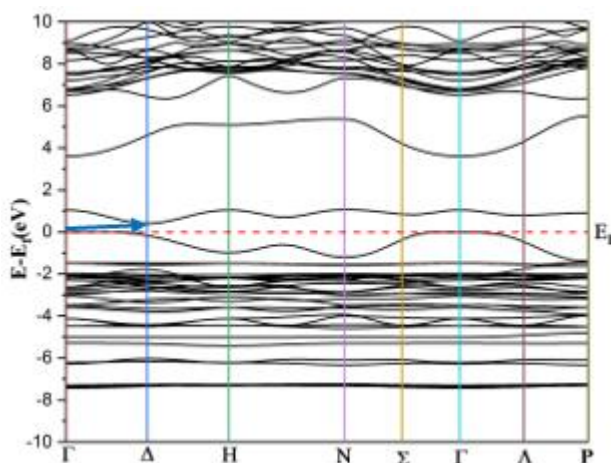


Figure V 2 : Structure de bande électronique pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .

La figure V3 représente la densité totale et partielle des états (DOS et PDOS) pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ . La bande de valence la plus proche du niveau de Fermi s'étale sur l'intervalle  $[0$  à  $-6.5$  eV], on peut remarquer la dominance des états d de Ag et Au avec une petite contribution des états p de Cl, cela se traduit par la forme d'une orbitale hybride (moléculaire). Ce partage mutuel d'électrons indique qu'il existe une liaison covalente entre les atomes Ag, Au et les atomes Cl. Par contre, dans le domaine d'énergie  $[-2, -4]$  eV la domination des états d de Ag était forte, ce qui indique que la présence d'une liaison covalente plus forte Ag-Cl par rapport à Au-Cl, pour le domaine d'énergie  $[-6, -7]$  eV est dominé par les états d de Au.

De plus, il y a une dominance des états p des atomes de Cs dans la gamme d'énergie [-7, -8] eV et il y a une absence de la contribution des atomes Ag, Au et Cl, ce qui indique que la nature ionique de la liaison entre les atomes Cs et Cl. On remarque que la domination des électrons Ag-d (BV), et des états d de Au (BC) proches du niveau de Fermi, indiquant que dans la bande interdite il y a un transfert d'électrons entre la bande occupée Ag-4d et la bande Au-5d.

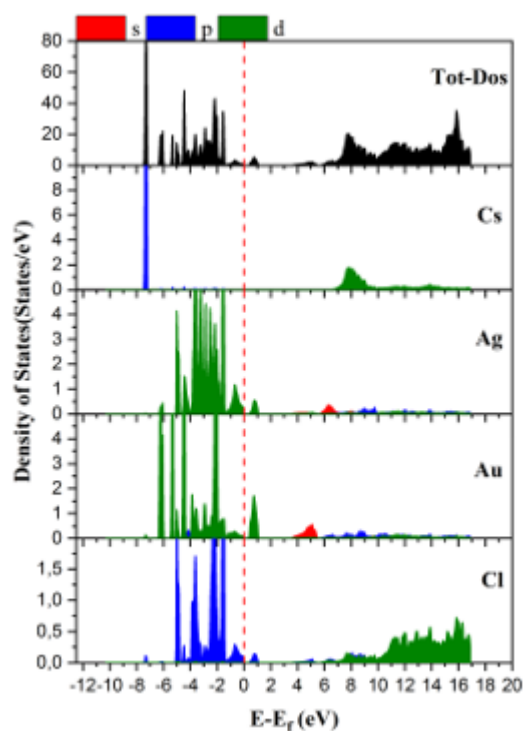


Figure V 3 : Densité d'états pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .

Pour analyser plus en détail ces résultats, nous avons effectué l'étude de la densité de charge électronique comme le montre la figure V4 pour les structures  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ . Nous remarquons que la distribution de charge autour des sites Cs est complètement sphérique, et l'espace interstitiel entre Cs et Cl est presque vide. Cela donne lieu au caractère ionique de la liaison Cs-Cl. La forme de la densité électronique autour des sites  $\text{Ag}^{+1}$  et  $\text{Au}^{+3}$  change en une forme presque en dumb-bell, ceci confirme l'existence d'une liaison covalente entre ( $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Au}^{+3}$ ) et Cl. Selon la figure V4 on peut voir que la liaison covalente Ag-Cl est plus forte que la liaison covalente Au-Cl.

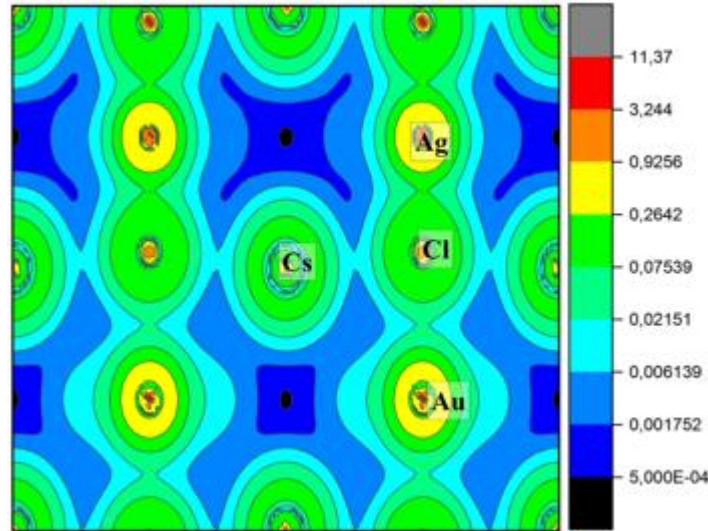
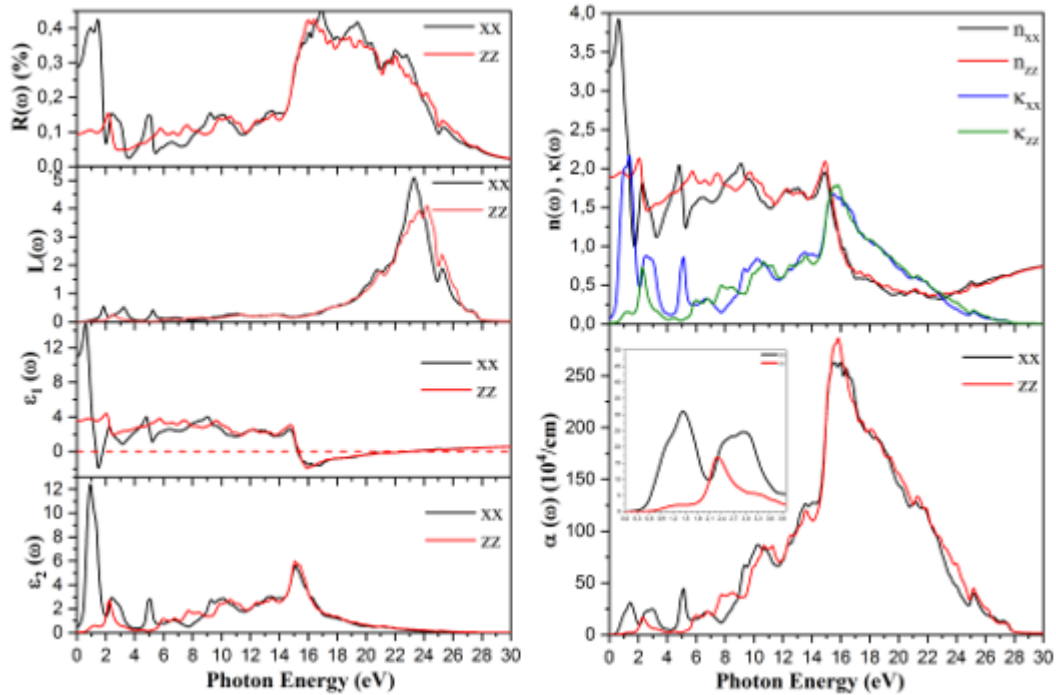


Figure V 4 : Densité de charge électronique en 2-D pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .

### V.3.3 Propriétés optiques de $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$

On présente la fonction diélectrique, la réflectivité, l'absorption, les spectres de fonction de perte d'énergie et l'indice de réfraction du composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  sur la figure V5. Ici, le potentiel mBJ a été considéré dans les calculs des propriétés optiques. Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$ , pics principaux observés en 0,94 eV (2,22 eV), B : 5,05 eV (7,71 eV), C : 9,29 eV (10,60 eV), D : 13,43 eV (13,51 eV), et E : 15,12 eV (15,36 eV) le long de xx et zz direction respectivement. Le pic A selon la direction xx est dû à la transition électronique des états Ag-d (BV) vers les états Au-d de la bande de conduction (BC), et slon la direction zz correspond à la transition des états Cl-p de la bande de valence aux états Ag-d de la bande de conduction. De plus, le pic B correspond à la transition des états Cl-p (BV) vers les états Au-s (BC), pics C interprète la transition des états p de Cl avec certains états d de Ag (BV) vers les états s de Au (BC), D à partir des états Au-d de la bande de valence aux états d de Cs de la bande de conduction, et E des états Cs-p (BV) vers les états d de Cl (BC). La courbe d'absorption indique la présence d'une forte absorption d'environ  $10^5\text{cm}^{-1}$  dans toute la région visible et s'étend jusqu'à la région violette, cette valeur est proche de la valeur d'absorption pour le silicium<sup>12</sup>. La valeur de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  dans les limites de fréquence nulle est de 10,95 le long de la direction xx selon la partie réelle de la fonction diélectrique, cette valeur est supérieure à la constante diélectrique de 6,003 obtenue pour  $\text{CsPbI}_3$ <sup>13</sup>, et le  $\varepsilon_1(0)$  est égal à 3,56 le long de la direction zz, cela signifie trois fois plus petit que  $\varepsilon_1(0)_{xx}$ . La courbe de perte d'énergie indique la présence de deux pics à 1,84eV et 23,30eV selon la direction xx, ce qui indique qu'il existe deux valeurs pour la fréquence du plasma : plasma de surface  $\omega_{p1}=1,80\text{eV}$  et plasma de volume  $\omega_{p2}=23,10\text{eV}$

selon la direction xx, le pic de  $L(\omega)$  à 23,1 eV dans la direction zz ( $\omega_p=23,03$  eV). D'autre part, l'indice de réfraction statique  $n(0)$  dans les limites de fréquence nulle était de 3,31 et 1,89 le long des directions xx et zz respectivement. D'après la courbe d'indice de réfraction, on peut voir que le pic de l'indice de réfraction est 2,13 à 2,05 eV (604,8 nm) dans la direction zz, selon cette valeur, le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  peut être utilisé comme revêtement antireflet pour les cellules solaires en tandem<sup>14</sup>. De plus, le pic de  $n(\omega)$  est de 3,92 à 0,64 eV dans la région infrarouge le long de la direction xx.



**Figure V 5 :**  $\epsilon_1(\omega)$  réel et (b) partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, la réflectivité  $R(\omega)$ , l'absorption  $\alpha(\omega)$ , la fonction de perte  $L(\omega)$  et l'indice de réfraction du  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .

### V.3.4 Propriétés élastiques de $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$

Les conditions de stabilité mécanique des structures cristallines à la relaxation remontent principalement à Max Born et ses co-auteurs dans les années 1940<sup>15</sup>, et ont été mentionnées dans son ouvrage en 1954<sup>16</sup>, les propriétés élastiques expriment la résistance de la structure à la déformation résultant de l'application de contraintes mécaniques externes. Pour vérifier la stabilité mécanique du composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  dans le système tétragonal (I4/mmm), nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$  en utilisant la méthode FP-LAPW dans le package Wien2k. La magnitude de  $C_{11} = 67.996$  GPa,  $C_{12} = 47.45$  GPa,  $C_{13} = 20.77$  GPa,  $C_{33} = 77.67$  GPa,  $C_{44} = 7.69$  GPa et  $C_{66} = 9.38$  GPa. A noter que les conditions de stabilité mécanique pour la structure tétragonale selon les relations de Born critères<sup>16</sup> sont

données par  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0$ ,  $(2C_{13}^2) < C_{33}(C_{11} + C_{12})$ , et  $C_{ii} > 0$  ( $i=1,3,4,6$ ). En effet, toutes ces conditions sont satisfaites pour le système tétragonale, indiquant leur stabilité mécanique. Le système tétragonal on remarque que le  $C_{11}$  est plus petit que le  $C_{33}$ . Par conséquent, les liaisons atomiques le long du plan (001) entre les plus proches voisins sont plus fortes que celles le long du plan (100) et (010). Les constantes élastiques unidirectionnelles  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  selon les directions cristallographiques principales sont supérieures à  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Cela indique que la résistance au cisaillement est plus faible que la résistance à la compression unidirectionnelle. Aussi, le constant élastique de cisaillement  $C_{12}$  est supérieure à  $C_{44}$  ce qui indique que le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est de nature ductile et à liaison ionique<sup>17</sup>. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G et le module de Young E et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont calculés par l'approximation de Voigt-Reuss-Hill<sup>18,19</sup>.

Nous avons obtenu un module de compressibilité (B) de 43.34GPa, un module de cisaillement (G) de 11.67GPa et un module de Young (E) de 32.13GPa. Selon les résultats obtenus, le matériau est plus résistant au changement de volume qu'à la déformation de forme à la pression extérieure, parce que la valeur des modules de compressibilité B ou  $C_{11}$  est supérieure à la valeur du module de cisaillement G ou des constants élastiques de cisaillement ( $C_{12}$  et  $C_{44}$ ).

Pour classer les composés en matériaux fragiles ou ductiles, nous avons calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile égale à 1,75 (fragile  $< 1,75 <$  ductile)<sup>20</sup>. La valeur de B/G est égale à 3.71 indiquant que le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est ductile. A noter que les matériaux covalents ont des valeurs de coefficient de Poisson  $\nu$  inférieures à 0,1 et pour les matériaux ioniques  $\nu$  est de l'ordre de 0,25<sup>21</sup>. Dans la phase tétragonale du composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ , nous avons trouvé que le coefficient de Poisson est égal à 0.38, ce qui indique que le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est un matériau ionique.

La valeur de l'indice d'anisotropie  $A^U=1.59$  est supérieure à zéro, ce qui indique que le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est un matériau élastiquement anisotrope. Les résultats du module d'Young et du module de compression sont présentés dans les figures V (6,7), la forme géométrique en 3D du module de Young et du module de compression pour le système  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est déviée de la forme sphérique, ce qui indique que le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est un matériau élastiquement anisotrope.

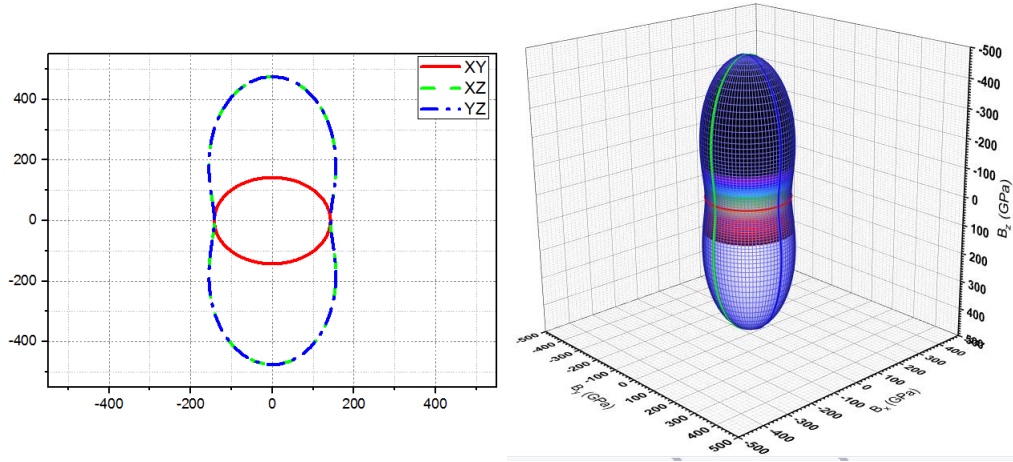


Figure V 6 : Le module de compressibilité (B) 3D et 2D pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.

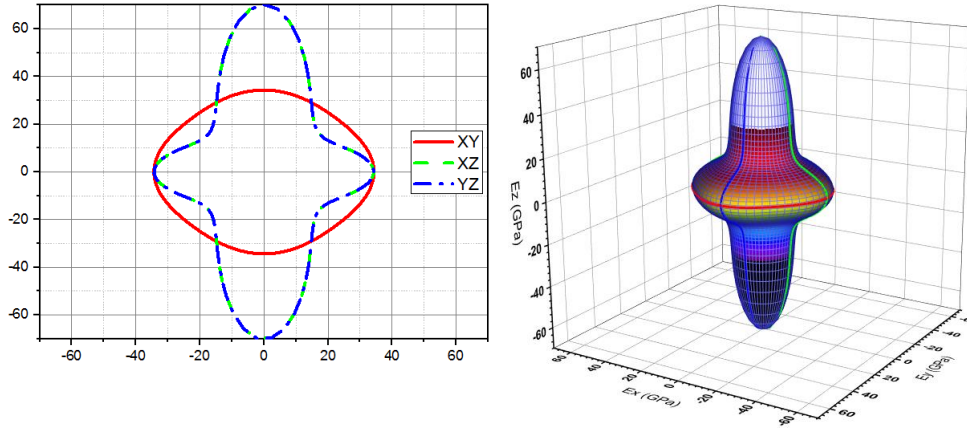


Figure V 7 : Le module de Young 3D et 2D pour Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>.

Les amplitudes des modes longitudinaux ( $v_l$ ) et transversaux ( $v_t$ ) des vitesses du son sont décrites comme suit<sup>22</sup>

$$v_t = \sqrt{G / \rho} \quad (\text{V-17})$$

$$v_l = \sqrt{(3B + 4G) / 3\rho} \quad (\text{V-18})$$

Température de Debye  $\Theta_D$  pour les basses températures où seules les vibrations acoustiques, calculées à partir des constantes élastiques et donnent les mêmes valeurs que celles déterminées à partir des mesures de chaleur spécifique, la température de Debye exprimée comme suit<sup>23</sup>

$$\theta_D^{ac} = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{V-19})$$

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{V-20})$$

$k_B$ ,  $h$  sont respectivement la constante de Boltzmann, la constante de Plank et  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité,  $M$  est la masse moléculaire,  $n$  est le nombre d'atomes dans la molécule,  $v_m$  est la vitesse moyenne des ondes.

La température de fusion peut être calculé par la formule empirique<sup>24</sup>

$$T_m = 354 + 4.5 \frac{2c_{11} + c_{33}}{3} \quad (\text{V-21})$$

Nous avons obtenu la densité  $\rho = 4.54220 \text{ g/cm}^3$ , vitesse transversale  $v_t = 1602.93 \text{ m/s}$ , vitesse longitudinale  $v_L = 3601.17 \text{ m/s}$ , la vitesse moyenne des ondes  $v_m = 1808.69 \text{ m/s}$  et la température de fusion  $T_m = 674.49 \text{ K}$ .

### V.3.5 Propriétés Vibrationnel et stabilité de Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>

Pour vérifier la stabilité du composé Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub> avec une structure de symétrie I4/mmm, nous présentons la courbe de dispersion des phonons et la densité d'état des phonons (PDOS), calculé par la méthode PW-PP en code ABINIT. Les résultats calculés sont présentés sur la figure V8. En effet, nous n'avons trouvé aucune valeur négative pour la fréquence des phonons indiquant la stabilité de Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub> dans le système tétragonal. Ici, il y a  $N=10$  atomes dans la maille primitive pour le système Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>. Le nombre total de branches selon la dispersion des phonons est de  $3N$ , trois de ces branches sont acoustiques, et sont 27 branches optiques. Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, où les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et la dernière est longitudinale (LA). Les phonons TA ont de petites énergies par rapport aux phonons (LA), les phonons (TA) se propagent à faible vitesse par rapport aux phonons (LA). D'autre part, les branches optiques susceptibles d'être excitables par un rayonnement électromagnétique infrarouge sont définies par des phonons optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO).

A partir de la densité d'état de phonon, on a trouvé que les modes optiques élevés sont déterminés par les vibrations de l'atome Cl avec une petite contribution de l'atome Au<sup>+3</sup>, alors que les autres atomes vibrent à des degrés divers dans les modes acoustique et optique. Les gammes d'énergie [10, 15] meV et [25, 35] meV sont dominé par les vibrations de l'atome Cl, et la gamme d'énergie [15, 20] meV est dominé par l'atome Au<sup>+3</sup>. Les modes acoustiques sont déterminés par les vibrations de l'atome Cs avec une petite contribution des atomes Ag<sup>+</sup> et Cl. La dernière remarque qu'il faut noter de ces graphes, que ces deux graphes contiennent une lacune à la gamme d'énergie [17.3, 26] meV, en raison de la grande différence entre les poids des atomes Cl et Au qui constituent ce matériau.

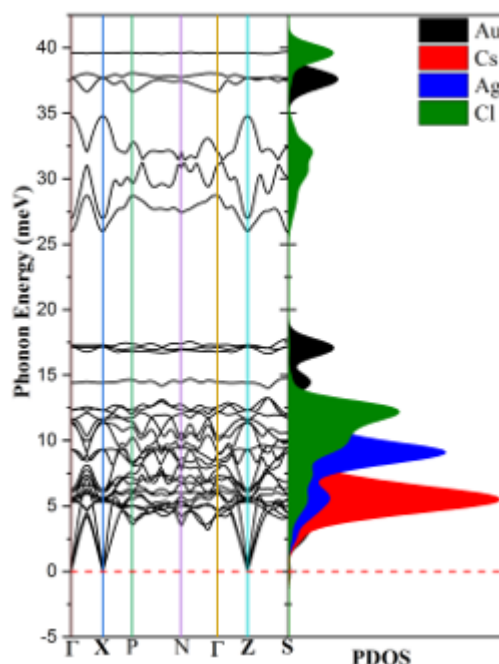


Figure V 8 : structure de bande des phonons et densité d'état partiel des phonons (PDOS) pour  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .

#### V.4 conclusion

Afin d'étudier la stabilité énergétique, mécanique et thermodynamique du composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  dans la symétrie tétragonale, nous avons effectué le calcul par DFT. Le composé en général est stable dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ , nous avons constaté que le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  présente une bande interdite indirecte avec des valeurs égales à  $(\Gamma-\Delta)$  : 0,40 eV. De plus, la liaison covalente Ag-Cl est plus forte que la liaison Au-Cl. L'absorption est forte dans la région visible selon la courbe d'absorption, ce qui indique que le système  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est un bon candidat pour les applications de cellules solaires. De plus, ce composé a un indice de réfraction dans la direction xx supérieur à l'indice de réfraction dans la direction zz, peut être utilisé dans l'optique non linéaire et les applications laser. Nous avons également constaté que les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation ont une valeur négative, à partir des constants élastiques, nous pouvons confirmer la stabilité mécanique de ce matériau, le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  est de nature ductile. La structure de bande des phonons et les propriétés thermodynamiques indiquent que le composé est thermodynamiquement stable.

## References

1. Emich, F. Vorläufige Mitteilung über eine mikrochemische Reaktion auf Gold, Silber und Rubidium (Cäsium). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **39**, 775–776 (1918).
2. Elliott, N. The Crystal Structure and Magnetic Susceptibility of Caesium Argentous Auric Chloride, Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>, and Caesium Aurous Auric Chloride, Cs<sub>2</sub>AuAuCl<sub>6</sub>. *J. Chem. Phys.* **2**, 419–420 (1934).
3. Elliott, N. & Pauling, L. The crystal structure of cesium aurous auric chloride, Cs<sub>2</sub>AuAuCl<sub>6</sub>, and cesium argentous auric chloride, Cs<sub>2</sub>AgAuCl<sub>6</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1846–1851 (1938).
4. P.Hohenberg and W.Kohan. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **136**, 864–871 (1964).
5. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. wien2k. *An Augment. Pl. wave+ local orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop.* **60**, (2001).
6. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
7. Wu, Z. & Cohen, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, (2006).
8. Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 5–8 (2009).
9. Gonze, X. *et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582–2615 (2009).
10. Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* **71**, 809–824 (1947).
11. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751–767 (1976).
12. Green, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1305–1310 (2008).
13. Murtaza, G. & Ahmad, I. First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM<sub>3</sub> (M= Cl, Br, I). *Phys. B Condens. Matter* **406**, 3222–3229 (2011).
14. Nair, S., Deshpande, M., Shah, V., Ghaisas, S. & Jadkar, S. Cs<sub>2</sub>TlBiI<sub>6</sub>: A new lead-free halide double perovskite with direct band gap. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
15. Born, M. On the stability of crystal lattices. I. in *Mathematical Proceedings of the*

- Cambridge Philosophical Society* vol. 36 160–172 (Cambridge University Press, 1940).
16. Born, M. & Huang, K. Dynamical theory of crystal lattices Oxford University Press. *London, New York* (1954).
  17. Afaq, A., Bakar, A., Shoaib, M., Ahmed, R. & Asif, A. Structural, elasto-mechanical and phonon-related properties of MnCrP: A DFT Study. *Int. J. Mod. Phys. B* **34**, (2020).
  18. Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner. *Leipzig und Berlin* (1928).
  19. Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65**, 349 (1952).
  20. Shein, I. R. & Ivanovskii, A. L. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB<sub>2</sub>-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. (2008) doi:10.1088/0953-8984/20/41/415218.
  21. Haines, J., Jm, L. & Bocquillon, G. SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS. **1955**, 1–23 (2001).
  22. Edward, S., Anderson, O. L. & Schreiber, S. N. Elastic constants and their measurement. (1974).
  23. Anderson, O. L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909–917 (1963).
  24. Fine, M. E., Brown, L. D. & Marcus, H. L. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scr. Metall.* **18**, 951–956 (1984).



**CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons effectué une série de calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et optiques, on a utilisé le code ABINIT pour calculer les dispersions de phonons. Ici, nous avons considéré la méthode du pseudo potentiel des ondes planes (PW-PP) en utilisant la théorie des perturbations fonctionnelles de densité DFPT avec GGA-PBE pour les matériaux double halides pérovskites  $\text{Cs}_2\text{TI}^+\text{TI}^{+3}\text{Cl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{+3}\text{Cl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ , et  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ .

Pour les deux premier matériaux  $\text{Cs}_2\text{TI}^+\text{TI}^{+3}\text{Cl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{+3}\text{Cl}_6$ , les résultats structurales calculés s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux. Les calculs effectués par TB-mBJ sur la structure électronique indiquent que les deux double pérovskite  $\text{Cs}_2\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$  sont des semi-conducteurs à un gap indirect égales à (W-L) : 1.072 eV et ( $\Gamma-\Delta$ ) : 0.291eV pour  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$  respectivement, et des gaps optiques égaux à 1.65 eV (0.49 eV) qui se situent dans la région visible et infrarouge pour  $\text{Cs}_2\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$  respectivement. D'après les constants élastiques, on peut confirmer la stabilité mécanique des matériaux  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{CsAuCl}_3$ . La représentation en trois dimensions du module de Young présente une forte anisotropie. D'après les valeurs du module de Young les deux matériaux sont ductile. Selon la courbe d'absorption, le composé  $\text{CsAuCl}_3$  est un bon candidat pour les applications de cellules solaires.

Les résultats de calculs montrent que le  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  possède un gap direct de 2.84 eV se situe dans la région visible, qui est en bon accord avec la valeur du résultat précédent, mais le coefficient d'absorption était faible dans cette région selon la courbe d'absorption. En appliquant une pression hydrostatique contrôlable, nous avons obtenu une amélioration simultanée sans précédent du rétrécissement de la bande interdite sous des pressions d'environ 10 GPa. La modulation induite par la pression sur des pérovskites hybrides pures sans introduire d'effet chimique ou thermique néfaste démontre clairement l'importance des bords de bande sur l'interaction photon-électron et trace une voie pionnière vers une nouvelle augmentation de leurs performances photovoltaïques. D'autre part, nous avons observé la stabilité thermodynamique et mécanique de ce composé dans le système cubique.

## Conclusion Générale

---

Pour étudier la stabilité énergétique, mécanique et thermodynamique du composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  dans la symétrie tétragonale, nous avons effectué le calcul par DFT. Le composé en général est stable dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ . Les paramètres de réseau obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce composé présente une bande interdite indirecte qui se situe dans le domaine infrarouge avec une forte absorption dans le domaine visible. Cette découverte met en évidence que le système  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  peut être considéré comme un candidat potentiel pour les applications de cellules solaires. Ce composé a un indice de réfraction dans la direction  $xx$  supérieur à l'indice de réfraction dans la direction  $zz$ , une particularité qui le rend utile en optique non linéaire et les applications laser.

### Les perspectives de ce travail :

- On va chercher la meilleure façon de résoudre le problème de gap indirect avec une perturbation mécanique et la potentiel chimique (le dopage) pour  $\text{CsTiCl}_3$ .
- Nos premières recherches sur  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  pourraient ouvrir la voie à d'autres études théoriques et expérimentales sur cette double pérovskite pour son applicabilité dans le photovoltaïque et l'optoélectronique à couches minces.
- Le composé  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  peut être étudié du côté de l'optique non linéaire et des applications laser en raison des indices de réfraction  $n_{xx}$  et  $n_{zz}$  différent.

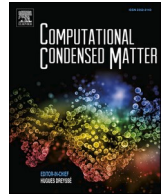
## PUBLICATIONS et COMMUNICATIONS

### Publications international

- **AmorAli**, Brahim Marfoua, Lagoun Brahim, Halit Mohamed, SmainTahar, Djaili Salim, Souleh Kouider.  
Pressure effect on the halide double perovskite Cs<sub>2</sub>TiBiCl<sub>6</sub>; Ab initio study. doi : 10.1016/j.cocom.2022.e00750 ( Computational Condensed Matter ).
- Tahar Smain, Brahim. Lagoun , Abdelnacer. Guibadj , **Ali Amor** , Brahim. Beladel  
Ab initio calculations of structural, electronic and lattice dynamical properties of YMgNi<sub>4</sub>H<sub>x</sub> (x=0, 1 and 7) for hydrogen storage applications doi : 10.1016/j.cocom.2021.e00584 ( Computational Condensed Matter ISSN 2352-2143)
- K.Souleh, **A.Amor**, H.Ledjici, B.Lagouna, M.Boucenna, N.Bouarissa,  
Structural parameters and optical spectra of Zn<sub>1-x</sub>CoxO ternary alloys with zinc-blende, rocksalt and wurtzite phases doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165732> ( Optik - International Journal for Light and Electron )
- S. Djailia, B. Lagoun, K. Souleh, T. Smain, **A. Amor**  
First-principles investigations of optical spectra of rock-salt Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O alloys, TB-mBJ calculations doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169723> (Optik-International Journal for Light and Electron Optics).

### Communications international

- Smain tahar ,lagoun brahim,**ali amor**, K Souleh  
13emes Journees de Chimie Theorique et Computationnelle Biskra, 02-03  
Fevrier 2020  
**Option** : Investigation of structural, electronic and lattice Dynamical properties of LaMgNi<sub>4</sub>H<sub>4</sub> cubic and orthorhombic for hydrogen storage applications
- Salim djaili, GUEDDIM Ahmed, LAGOUN Brahim, **AMOR Ali**, Smain Tahar  
1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials  
IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA (Virtual conference)  
**Option:** (mBJ) potential investigation of the electronic and optical properties of MgO rock-salt material



## Pressure effect on the halide double perovskite Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>; Ab initio study

Ali Amor<sup>a</sup>, Brahim Marfoua<sup>b,\*</sup>, Brahim Lagoun<sup>c</sup>, Mohamed Halit<sup>d</sup>, Tahar Smain<sup>a</sup>, Salim Djaili<sup>e</sup>, Kouider Souleh<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Sciences, Amar Telidji University, Laghouat, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Studies and Development of the Semiconducting and Dielectric Materials, Amar Telidji University, Laghouat, Algeria

<sup>c</sup> Materials Physics and Chemistry Laboratory, Amar Telidji University, Laghouat, Algeria

<sup>d</sup> Department of Sciences of Matter, Faculty of Sciences, Amar Telidji University, Laghouat, Algeria

<sup>e</sup> Department of Physics, High Teacher's School-Laghouat, 03000, Algeria

### A B S T R A C T

Motivated by its potential solar cell applications, we investigated the mechanical, electronic, and optical properties of the double halide perovskite Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> in the cubic *Fm* $\bar{3}$ *m* phase using first-principles calculations. The obtained lattice parameters of the cubic structure are in good agreement with previous results. The thermodynamic stability of the system from the cohesive energy and the formation energy. Also, from the elastic constants calculations, we confirmed the mechanical stability of this material for cubic symmetry. The calculated B/G ratio and Poisson's ratio show that the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system has a ductile nature and strong ionic bonds. The TB-mBJ potential was used to calculate the electronic and optical properties. The Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system showed a direct band gap that is in the visible region but the absorption is weak in the same region. By applying pressure, we found an increase and shift in the absorption spectrum in the visible region. This finding indicates that the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system can be considered as potential candidate for solar cell applications.

### 1. Introduction

Lead-based halide perovskite materials have been widely used in photovoltaic-based device applications owing to their band gap that is in the visible region with a high absorption [1–4]. Notably, these materials may be compared to commercial silicon solar cells in terms of high efficiency as 22.1% for these materials could be reached such as CsPbCl<sub>3</sub> system [1,4,5]. However, the CsPbCl<sub>3</sub> has shown rather weak stability in the air and considering that the Pb is a toxic material [1,2,6–8]. Interestingly, alternatives have been proposed to reduce toxicity and maintain similar properties. Among these systems, the double halide perovskite was proposed, whose chemical formula is A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub>, where A is Cs, X = (Cl, Br, and I), while B and B' are +1 and +3 elements or vice versa [20]. Nonetheless, most of these compounds have an indirect band gap or the gap is in a high violet region. This results in weak absorption within the visible region of these materials [1,2,8–10].

Indeed, among materials that may be considered as an alternative to lead-perovskite is the perovskite system BaBiO<sub>3</sub> [11,12], where the perovskite unit cell Bi<sup>+3</sup> in the octahedral form is more elongated than those with Bi<sup>+5</sup> (Ba<sub>2</sub>Bi<sup>+3</sup>Bi<sup>+5</sup>O<sub>6</sub>). The octahedral distortion is tilted to make the bond distance Bi<sup>+3</sup>-O greater than the Bi<sup>+5</sup>-O bond distance [13]. However, the BaBiO<sub>3</sub> structure may suffer from a lack of stability and must be doped with K on the Ba elements to be stable [13,14]. On

the other hand, the halide perovskite CsTlCl<sub>3</sub> is more stable in the oxidation states Tl<sup>+1</sup> and Tl<sup>+3</sup>, and its chemical formula is Cs<sub>2</sub>Tl<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> is considered as a double halide perovskite. However, it was found that it can be stable in both structures; cubic space group (*Fm* $\bar{3}$ *m*) and tetragonal space group (*I4/m*) [15–17]. Besides, the cubic CsTlCl<sub>3</sub> compound has an indirect band gap of 1.2 eV [17]. Interestingly, replacing the Tl<sup>+3</sup> ion with Bi<sup>+3</sup> ion in the Cs<sub>2</sub>Tl<sup>+3</sup>Cl<sub>6</sub> resulted in the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> compound, and this is considered as a promising alternative to lead-perovskite [18]. Unlike the CsTlCl<sub>3</sub>, the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system exists only with *Fm* $\bar{3}$ *m* structures. Moreover, the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> compound is more stable compared to Ba<sub>2</sub>Bi<sup>+3</sup>Bi<sup>+5</sup>O<sub>6</sub>. Indeed, this makes the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system a good candidate for solar cell applications. However, studies about their optical properties remain unachieved so far for potential solar cell applications. Therefore, we aim to investigate the different physical properties of halide double perovskite Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> in this study. Particularly, the optical properties of the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system are explored for potential applications in solar cell devices. In addition, the pressure effect is a remarkable approach to tune different structural and electronic properties and subsequently, the optical properties as well [19, 20]. Therefore, we also investigate the pressure effect on the optical properties of the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system for optimal performance in solar cell devices. Indeed, the results obtained in two previous works clearly demonstrated the usefulness of pressure-driven modulation on crystal

\* Corresponding author.

E-mail address: [br.marfoua@lagh-univ.dz](mailto:br.marfoua@lagh-univ.dz) (B. Marfoua).

<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00750>

Received 24 August 2022; Received in revised form 23 September 2022; Accepted 23 September 2022

Available online 27 September 2022

2352-2143/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

structures that leads to a desirable improvement in both band-gap narrowing and carrier-lifetime prolongation (up to 70% to ~100% increase) under mild pressures at ~0.3 GPa for MAPbI<sub>3</sub> compound [19, 20].

## 2. Computational methods

We performed the first principle calculation using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the Wien2k code [21]. The generalized gradient approximation (GGA) scheme of Wu-Cohen (WC) [22,23], was used for the structural optimization with the convergence parameters including the  $16 \times 16 \times 16$  for the Brillion zone (BZ) for the cubic phase. The cutoff parameter of  $K_{\text{Max}} R_{\text{MT}} = 7$  was set and the muffin-tin sphere radii  $R_{\text{MT}}$  were chosen as equal to 2.3, 2.3, 2.0, 2.3 (a.u) for the Cs, Tl, Cl, Bi atoms, respectively. Then the recent Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential was used to calculate the electronic structure and the optical properties [24]. We used the ABINIT code to calculate the phonon dispersions [22]. Here, we considered the plane waves pseudo potential (PW-PP) method using density functional perturbation theory DFPT with GGA-PBE. In this method, the cutoff energy was set to 40 Ha and a grid of Monkhorst-Pack k-points of  $6 \times 6 \times 6$  for cubic phases.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

The obtained lattice parameters after geometry optimization are shown in Table 1. The lattice parameters determined by FP-LAPW method approach are closer to the value of the previous result compared to the PW-PP method. These optimized lattice parameters were obtained by fitting the total crystal energy as a function of the unit cell volume as shown in Fig. 1 using the Murnaghan equation [25].

$$E = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_p} \cdot \left[ \frac{1}{\left( (B_p - 1) \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B_0} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_p - 1)} \right] / 14703.6 \quad (1)$$

Where  $E_0$  is the total energy,  $B_0$  is the bulk modulus,  $B_p$  represents the pressure derivative.  $V$  and  $V_0$  are volumes respectively in the stress-free state. Note that we present the bulk modulus  $B_0$  and pressure derivative  $B_p$  values in Table 1. Also, we present the bond lengths between two atoms after the geometry optimization in Table 2. Here we considered the effective ionic radius according to Shannon approach [26]; Tl<sup>+</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.50\text{\AA}$ ), Cs<sup>+</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.67\text{\AA}$ ), Bi<sup>3+</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.03\text{\AA}$ ) and Cl<sup>-</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.81\text{\AA}$ ). We compared the distance between two atoms and the atomic spherical sum. We found that the distance is less than the spherical ionic sum, which indicates the covalent bonds between the atoms Tl-Cl and Bi-Cl. The distance is greater than the spherical ionic sum which indicates the ionic bonds, between the atoms Cs-Cl in the cubic system.

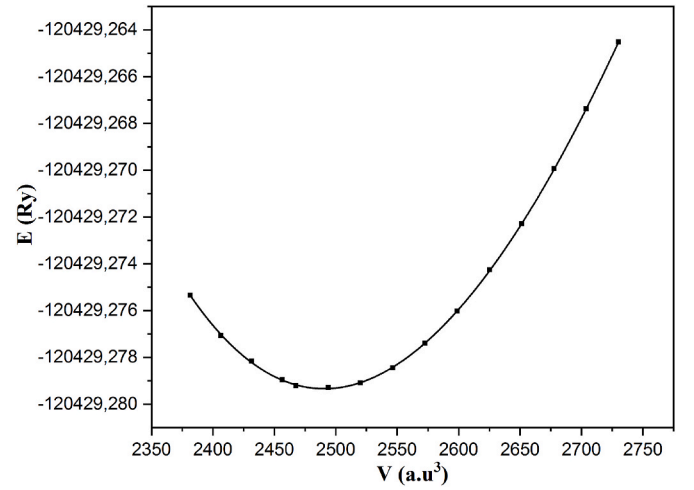
To predict the thermodynamic stability of compound Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>, we calculated the cohesive energy  $E_{\text{coh}}$  and formation energy  $\Delta H$  as follow

$$E_{\text{coh}}^{\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6} = (E_{\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6} - 2E_{\text{atom}}^{\text{Cs}} - E_{\text{atom}}^{\text{Tl}} - E_{\text{atom}}^{\text{Bi}} - 6E_{\text{atom}}^{\text{Cl}}) \quad (2)$$

**Table 1**

Optimized values of the lattice constant, unit cell volume, bulk modulus ( $B_0$ ), bulk modulus's pressure derivatives ( $B_p$ ), Cohesive energy  $E_{\text{coh}}$ , and formation enthalpy  $\Delta H$  of Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> with WIEN2K and ABINIT code.

Space Group	method	a( $\text{\AA}$ )	$E_{\text{coh}}$ (eV)	$\Delta H$ (eV)	$B_0$ (GPa)	$B_p$ (GPa)
$Fm\bar{3}m$	FP-LAPW	11.38	-34.04	-17.19	22.5	4.8
	PW-PP	11.588	-	-	-	-
	other work [19]	11.3199	-	-	-	-



**Fig. 1.** Variation of total energy as a function of the unit cell volume for Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

**Table 2**

The distance between two atoms ( $d_{\text{atom}}$ ) and the atomic spherical sum of Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub>.

Atom bonding	$d_{\text{atom}}$ ( $\text{\AA}$ )	Atomic spherical sum ( $r_x + r_{\text{Cl}}$ ) ( $\text{\AA}$ )
Cs-Cl	4.02	3.48
Tl-Cl	2.99	3.31
Bi-Cl	2.70	2.84

$$\Delta H_{\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6} = \left( E_{\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6} - 2E_{\text{solid}}^{\text{Cs}} - E_{\text{solid}}^{\text{Tl}} - E_{\text{solid}}^{\text{Bi}} - \frac{6}{2}E_{\text{gas}}^{\text{Cl}_2} \right) \quad (3)$$

where  $E_{\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6}$  is the total energy per unit cell of the bulk compounds,  $E_{\text{Solid}}^{\text{X}}$  ( $X = \text{Cs, Tl, Bi}$ ) represents the total energy per atom of the element  $X$  in the pure solid state,  $E_{\text{gas}}^{\text{Cl}_2}$  is the total energies per Cl<sub>2</sub> molecule,  $E_{\text{atom}}^{\text{X}}$  ( $X = \text{Cs, Tl, Bi, Cl}$ ) is the total energy of the atom  $X$  in the free state. The obtained results are presented in Table 1. From both cohesive energy and formation energy, we found that the Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> system is energetically stable.

### 3.2. Elastic properties

Elastic properties are defined by the resistance of a crystal to deformation when subjected to external mechanical stress. To study the mechanical stability of compound Cs<sub>2</sub>TlBiCl<sub>6</sub> for  $Fm\bar{3}m$  space group, we calculate the elastic constants  $C_{ij}$  using the FP-LAPW method. The magnitude of  $C_{11}$  is 54.41 GPa,  $C_{12}$  is 6.29 GPa, and  $C_{44}$  is 4.59 GPa. Note that the conditions for mechanical stability for cubic structure according to the relations of Born criteria [27] are given as  $C_{11} > 0$ ;  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > C_{12}$  and  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . Indeed, all these conditions are satisfied for the cubic system, indicating their mechanical stability. The cubic system has compression coefficient  $C_{11}$  more than eight to eleven times greater than the constants of shearing or torsion:  $C_{12}$  and  $C_{44}$ . On the other hand, the Bulk Modulus  $B$ , shear modulus  $G$  and Young's modulus  $E$ , and Poisson's ratio  $\nu$  are calculated by the Voigt-Reuss-Hill [28,29] approximation and can be expressed as

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (4)$$

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (5)$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (6)$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (7)$$

Where  $B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ ,  $G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}$ ,  $G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$  and  $G = \frac{(G_V + G_R)}{2}$  for the cubic system. Here, we obtained a compressibility modulus (B) of 22.33 GPa, shear modulus (G) of 9.58 GPa, and Young's modulus (E) of 25.15 GPa. Note that the Bulk modulus is a measure of resistance to volume change by applied pressure. Whereas the shear modulus is a measure of resistance to reversible deformations upon shear stress. The value of the compressibility moduli B or  $C_{11}$  was greater than the shear modulus G or the shear elastic constants ( $C_{12}$  and  $C_{44}$ ). Also, the material was more resistant to volume change by applied pressure than shape deformation. To classify compounds as brittle or ductile materials, we calculated the ratio B/G, with the critical value which separates the ductile/brittle behaviors equal to 1.75 (brittle  $< 1.75 <$  ductile) [30]. The value of B/G was around 2.33 indicating that the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound is ductile. Note that the covalent materials have Poisson's ratio  $\nu$  values smaller than 0.1 and for ionic materials,  $\nu$  is on the order of 0.25 [31] while for metallic materials  $\nu$  is typically close to 0.42 [32, 33]. In the cubic phase of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound, we found that the Poisson's ratio is equal to 0.31. This indicates that there is a strong ionic bond for the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound.

### 3.3. Electronic properties

Fig. 2 and Fig. 3 show the electronic band structure and the density of states calculated along with the high symmetry points in the Brillouin zone. Note that we used the TB-mBJ potential calculations of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  material. In Fig. 2, we found that the system shows a direct band gap. The valence band maximum (VBM) occurs at the  $\Gamma$ -point. The conduction band minimum (CBM) is located at the  $\Gamma$ -point. Indeed, the band gap was around 2.84 eV in the visible region. Note that our results are relatively in good agreement with the reported ones in the cubic  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  [34]. Fig. 3 depicts the total and partial density of states (DOS and PDOS) for  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ . The upper valence band around the Fermi level spreads over the interval (0 to -6 eV), in the energy range [-2, -4] eV is dominated by p states of Cl with a small contribution of d states of  $\text{Tl}^{+1}$  to form a hybrid (molecular) orbital. This mutual distribution of electrons indicates the existence of covalent bonding between  $\text{Tl}^{+1}$  atoms and Cl atoms. Whereas in the energy range [-4, -6] eV, the contribution of p states of  $\text{Bi}^{+3}$  was larger, which may predict the existence of a stronger covalent bonding Bi-Cl compared to the Tl-Cl.

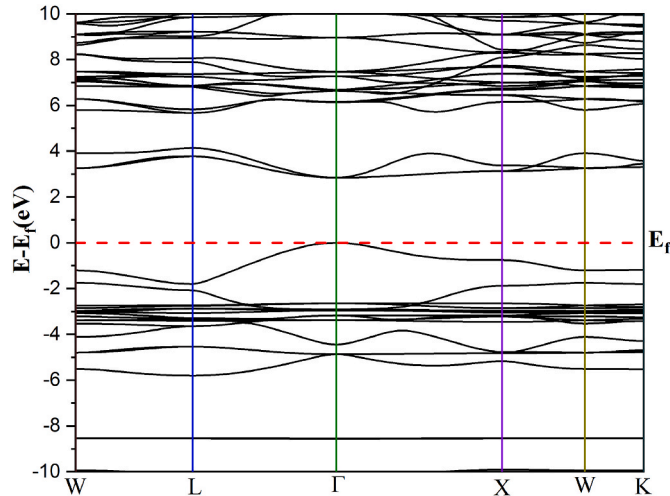


Fig. 2. Electronic band structure for  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .

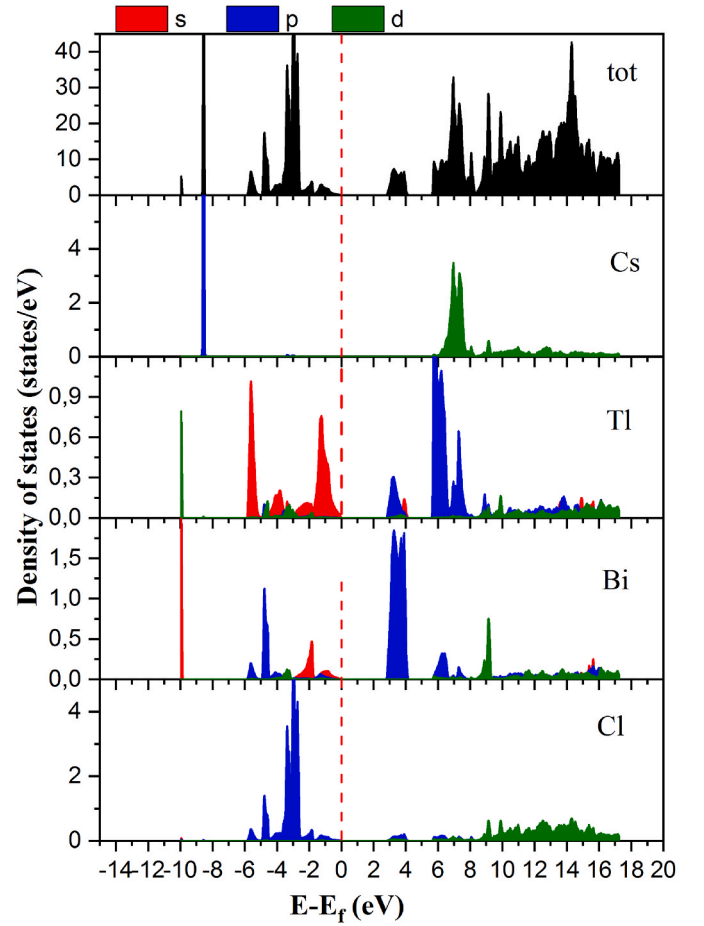


Fig. 3. Density of states for  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .

On the other hand, the energy range [-8, -9] eV is dominated by P states of Cs, and we note the absence of the electronic states of  $\text{Tl}^{+1}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$  as well as the Cl atoms. This may indicate the ionic nature of the bonding between Cs atoms and Cl atoms. However, we found that the Fermi level region (VBM and CBM) is dominated by the s states of  $\text{Tl}^{+1}$  in valence bands and p states of  $\text{Bi}^{+3}$  in conduction bands for the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  structure. To further analyze these results, we propose the study of the

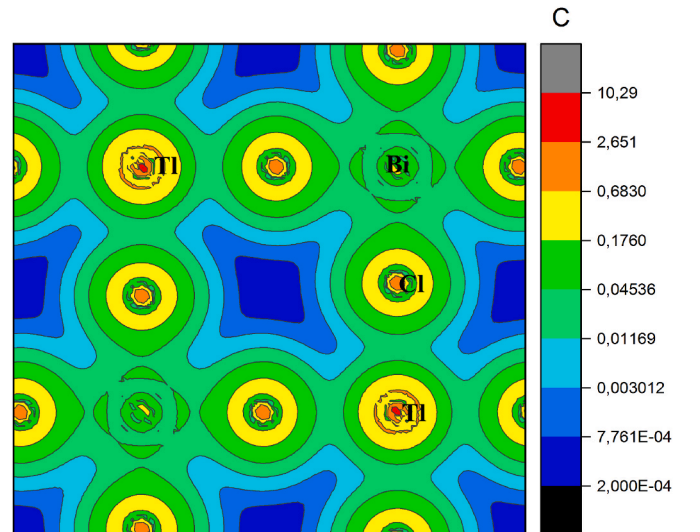


Fig. 4. Electron charge density in 2-D for  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ .

electron charge density as shown in Fig. 4 for  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  structures. We notice that the charge distribution around Cs sites is completely spherical, and the interstitial space between Cs and Cl is almost empty. This gives rise to the ionic character of Cs-Cl bonding. However, the shape of the electron density around  $\text{Tl}^{+1}$  and  $\text{Bi}^{+3}$  sites changes to an almost dumb-bell shape. This confirms the existence of covalent bonding between ( $\text{Tl}^{+1}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ) and Cl. According to Fig. 4, we can see that the Bi-Cl covalent bond is stronger than the Tl-Cl covalent bond.

### 3.4. Optical properties

We present the dielectric function, reflectivity, absorption, loss function spectra, and the refraction index of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound in Fig. 5. Here the potential mBJ was considered in the optical properties calculations. In the imaginary part of the dielectric function  $\epsilon_2(\omega)$ , principal peaks observed at A: 2.8eV, at B: 4.48eV, at C: 6.35eV, at D: 12.09eV, at E:15.5eV for  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound. Here, peaks A and B interpret the transition of electrons from s states of Tl valence bands to p states of Bi conduction bands, peaks C corresponds to the transition from p states of Cl with some d states of Tl in valence bands to p states of Tl in conduction bands, D from p states of Bi valence bands to p states of Tl with some d states of Cs in conduction bands, and E from s states of Tl valence bands to d states of Cl in conduction bands. The value of  $\epsilon_1(0)$  static dielectric constant in the zero frequency limits is 3.20 according to the real part of the dielectric function. The electron energy-loss function  $L(\omega)$  is an important optical parameter that describes the energy loss of a fast electron traversing in a certain material. The peaks of  $L(\omega)$  at 20.45eV correspond to the abrupt reduction of  $R(\omega)$ . The peaks in the  $L(\omega)$  spectra represent the characteristics associated with the plasma resonance and the corresponding frequency is the so-called plasma frequency  $\omega_p$ . The plasma frequency describes the critical value for the transition from metallic [ $\epsilon_1(\omega) < 0$ ] to dielectric [ $\epsilon_1(\omega) > 0$ ] behavior of the material. On the other hand, the static refractive index  $n(0)$  in the zero frequency limits was 1.79.

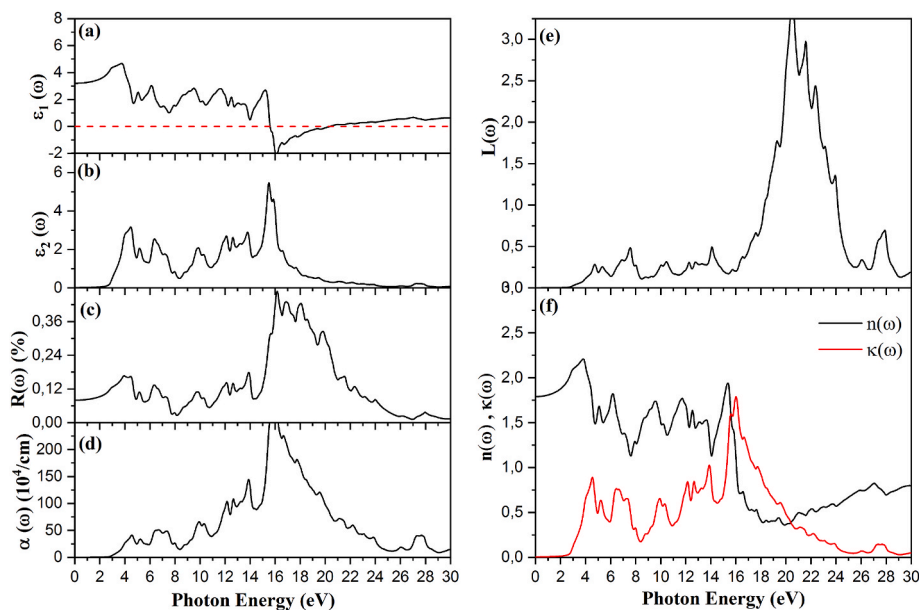
Also, we considered the pressure effect on the absorption coefficient by applying pressure. First, we calculated the pressure dependent band gap of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound as shown in Fig. 6(a). Interestingly, we found that the direct nature of the band gap was preserved ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ), and the value of direct band gaps decreased linearly as a function of the pressure

up to 10 GPa (as indicated by the inset). However, the curve starts to deviate at higher pressures ( $>10$  GPa). This indicates that 10 GPa pressure represents the critical point and may designate a phase transition at a pressure greater than 10 GPa. Then we present the pressure dependent absorption  $\alpha(\omega)$  of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound as depicted in Fig. 6(a). We found an increase and shift in the absorption spectrum in the visible region. Moreover, the absorption coefficient can be improved by applying pressure below 10 GPa. Indeed, the absorption coefficient at 10 GPa was 5–6 times larger than that at zero pressure.

Note that in the polyhedral model of  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ , every Tl and Bi is coordinated to 6 Cl<sup>-</sup> ions,  $\text{TlCl}_6$  and  $\text{BiCl}_6$  octahedral which alternate along [100], [010], and [001] directions. From the direct comparison with  $\text{CsPbCl}_3$ , The  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound is obtained by replacing divalent  $\text{Pb}^{+2}$  ions with monovalent  $\text{Tl}^{+1}$  and trivalent  $\text{Bi}^{+3}$  ions. The distance between Cl atom and (Tl, Bi) atoms for each pressure is presented in Table 3, We can notice a decrease in the length of both bonds Tl-Cl and Bi-Cl at about the same rate with increasing applied pressure. Also, Lattice contraction caused by the increased pressure shortens Tl-Cl and Bi-Cl bonds and distorts the  $\text{TlCl}_6$  and  $\text{BiCl}_6$  octahedral, under pressure the antibonding coupling between the (Tl-s, Bi-s) and Cl-p orbitals pushes up the valence band maximum (VBM) and inhibiting motions of the Cs cations. This leads to narrows the band gap and responds more strongly to photoexcitation. Our results are in complete agreement with previous reports investigated by Kong et al. and Li et al. for  $\text{MAPbI}_3$  material [19,20].

## 4. Conclusions

In summary, we investigated the energetic, mechanical, and thermodynamic stability of compound  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  in the cubic structure. We performed the first principle calculations using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The compound  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  in general is stable in  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  space groups. We found that the values of the cohesion energy and the formation energy have a negative value indicating the thermodynamic stability of The  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound. From the elastic constants, we can confirm the mechanical stability of this material, where we found that the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound is ductile in nature. Moreover, we found that the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound presents a direct band gap with values equal to ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ): 2.84eV which is in



**Fig. 5.** (a) Real  $\epsilon_1(\omega)$  and (b) imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  of the dielectric function of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ . (c) Reflectivity  $R(\omega)$ , (d) absorption  $\alpha(\omega)$ , (e) loss function  $L(\omega)$ , and (f) refractive index of the  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$ . In (f), the black and red lines refer to the real and imaginary parts of the refractive index. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

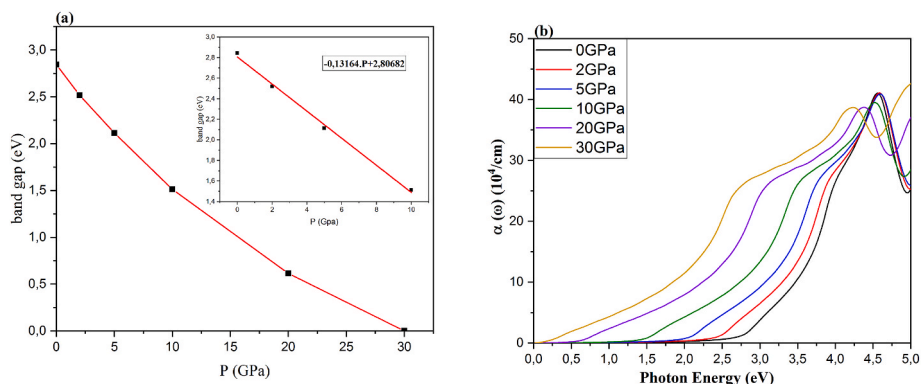


Fig. 6. Pressure-dependent (a) electronic band structure and (b) absorption  $\alpha(\omega)$  of  $\text{Cs}_2\text{TlBiCl}_6$  compound.

Table 3

The distance between Cl atom and (Tl, Bi) atoms for each pressure.

	P = 0 GPa	P = 2 GPa	P = 5 GPa	P = 10 GPa
$d_{\text{Tl-Cl}}$ (Å)	2.99	2.92	2.84	2.77
$d_{\text{Bi-Cl}}$ (Å)	2.70	2.63	2.57	2.49

the visible region. Even if the direct gap belongs to the visible region, the absorption coefficient was weak in the visible region according to the absorption curve. Interestingly, we found that the absorption coefficient could be improved by applying pressure. Here, we found the 10 GPa represented a critical point for a phase transition. Hence, the absorption coefficient can be improved by applying pressure below 10 GPa (critical pressure). Indeed, the absorption coefficient at 10 GPa was 5–6 times larger than that at zero pressure. Overall, we found that pressure may be an interesting approach to improve the absorption coefficient and subsequently optimal performance for solar cell applications.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### References

- J. Kangsabanik, S. Ghorui, M. Aslam, A. Alam, Optoelectronic properties and defect physics of lead-free photovoltaic absorbers  $\text{Cs}_2\text{Au I AuIIX}_6$  (X= I, Br), *Phys. Rev. Appl.* 13 (2020) 1–10.
- Bhawna, et al., Spontaneous anion-exchange synthesis of optically active mixed-valence  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$  perovskites from layered  $\text{CsAuCl}_4$  perovskites, *Chem. Commun.* 57 (2021) 1478–1481.
- J.S. Manser, J.A. Christians, P.V. Kamat, Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites, *Chem. Rev.* 116 (2016) 12956–13008.
- W.J. Yin, et al., Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 442–462.
- K. A. T. K. S. Y. M. T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051.
- L.A. Frolova, D.V. Anokhin, K.L. Gerasimov, N.N. Dremova, P.A. Troshin, Exploring the effects of the  $\text{Pb}^{2+}$  substitution in  $\text{MAPbI}_3$  on the photovoltaic performance of the hybrid perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 4353–4357.
- T. Yokoyama, et al., Overcoming short-circuit in lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells via kinetically controlled gas-solid reaction film fabrication process, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 776–782.
- B. Bajorowicz, et al., Integrated experimental and theoretical approach for efficient design and synthesis of gold-based double halide perovskites, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 26769–26779.
- C.J. Bartel, et al., Inorganic halide double perovskites with optoelectronic properties modulated by sublattice mixing, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 5135–5145.
- L. Mao, et al., Chemical and structural diversity of hybrid layered double perovskite halides, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 19099–19109.
- K.A. Müller, J.G. Bednorz, Possible high-T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba–La–Cu–O system, *Z. Phys. B Condens. Matter* 64 (2) (1986) 189–193.
- R.J. Cava, et al., Superconductivity near 30 K without copper: the  $\text{Ba}_0.6\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  perovskite, *Nature* 332 (1988) 814–816.
- Y. Khan, K. Nahm, M. Rosenberg, H. Willner, Superconductivity and semiconductor–metal phase transition in the system  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ , *Phys. Status Solidi* 39 (1977) 79–88.
- I. Hase, T. Yanagisawa, K. Kawashima, Evolution of the cdw gap in valence skipper  $\text{RbTiX}_3$  (X=F,Cl,Br): a first-principle study, *J. Phys. Conf. Ser.* 871 (2017).
- L.M. Schoop, L. Muechler, C. Felser, R.J. Cava, Lone pair effect, structural distortions, and potential for superconductivity in Tl perovskites, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5479–5483.
- M. Retuerto, et al., Synthesis and properties of charge-ordered thallium halide perovskites,  $\text{CsTl}+0.5\text{Tl}_3+0.5\text{X}_3$  (X = F or Cl): theoretical Precursors for Superconductivity? *Chem. Mater.* 25 (2013) 4071–4079.
- M. Retuerto, et al., Hole doping and structural transformation in  $\text{CsTl}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Cl}_3$ , *Inorg. Chem.* 54 (2015) 1066–1075.
- C.N.A. Savory, Theoretical Exploration of Emerging Solar Absorber Materials, Dr. thesis, UCL (University Coll. London), 2018.
- W. Li, Z. Chen, J. Tang, O.V. Prezhdo, Anti-correlation between band gap and carrier lifetime in lead halide perovskites under compression rationalized by ab initio quantum dynamics, *Chem. Mater.* 32 (2020) 4707–4715.
- L. Kong, et al., Simultaneous band-gap narrowing and carrier-lifetime prolongation of organic-inorganic trihalide perovskites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113 (2016) 8910–8915.
- P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399–415.
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 73 (2006).
- F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 5–8.
- F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824.
- R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* 32 (1976) 751–767.
- M. Born, K. Huang, 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, London Oxford Univ., 1956.
- W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Verlag und Druck, Von BG Teubner. Leipzig und Berlin (1928).
- R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.
- I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Elastic Properties of Mono- and Polycrystalline Hexagonal A1B2-like Diborides of S, P and D Metals from First-Principles Calculations*, 2008, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/41/415218>.
- J. Haines, L. Jm, G. Bocquillon, *SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS*, 1955, pp. 1–23, 2001.
- S. Wu, S.S. Naghavi, G.H. Fecher, C. Felser, A critical study of the elastic properties and stability of Heusler compounds: Phase change and tetragonal  $\text{X}_2\text{YZ}$  compounds, 2017, pp. 1–16.
- S.F. Pugh, XCII, Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals, vol. 45, 1954.
- C.N. Savory, A. Walsh, D.O. Scanlon, Can Pb-free halide double perovskites support high-efficiency solar cells? *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 949–955.

## RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude des halides double pérovskites et particulièrement les composés  $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2Au_2Cl_6$ ,  $Cs_2TlBiCl_6$ ,  $Cs_2AgAuCl_6$ . Les méthodes de calcul que nous utilisons sont les ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations WC-GGA et TB-mBJ. En plus, Un complément de travail concernant la simulation du pseudo-potentiel des ondes planes (PW-PP) en utilisant la théorie des perturbations fonctionnelles de densité DFPT avec GGA-PBE a été réalisé en utilisant le code ABINIT pour calculer les dispersions de phonons et les propriétés thermodynamiques. Les résultats obtenus ont montré que les deux composés  $Cs_2Au_2Cl_6$  et  $Cs_2AgAuCl_6$  sont stables dans la phase tétragonal I4/mmm et pour les composés ( $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2TlBiCl_6$ ) sont stables dans la phase cubique. Les composés  $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2Au_2Cl_6$   $Cs_2AgAuCl_6$  sont un bon candidat pour les applications de cellules solaires, en raison de leur forte absorption dans la gamme visible, mais pour le composé  $Cs_2TlBiCl_6$  son absorption est faible dans cette région, nous avons constaté que le coefficient d'absorption pouvait être amélioré en appliquant une pression. Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), les modules d'élasticité poly cristallin (B, G et E) le coefficient de poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie (A) et le rapport B/G et la température de Debye ont été calculées. En résultent que les composés stables mécaniquement, anisotropes et ductiles.

**Mots clés :** pérovskite, DFT, cellules solaires, stables, absorption.

## Abstract

In this work, we are interested in the study of double perovskite halides and particularly the compounds  $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2Au_2Cl_6$ ,  $Cs_2TlBiCl_6$ ,  $Cs_2AgAuCl_6$ . the first principle calculation using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the Wien2k code, the potential for exchange and correlation was treated by different approximations WC-GGA et TB-mBJ. We used the ABINIT code to calculate the phonon dispersions and thermodynamic properties. Here, we considered the plane waves pseudo potential (PW-PP) method using density functional perturbation theory DFPT with GGA-PBE. The results obtained showed that the two compounds  $Cs_2Au_2Cl_6$  and  $Cs_2AgAuCl_6$  are stable in the tetragonal phase I4/mmm and for the compounds ( $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2TlBiCl_6$ ) are stable in the cubic phase. The compounds  $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2Au_2Cl_6$  and  $Cs_2AgAuCl_6$  are a good candidate for solar cell applications, due to their strong absorption in the visible range, but for the compound  $Cs_2TlBiCl_6$  its absorption is weak in this region, we found that the absorption coefficient could be improved by applying pressure. The elastic constants ( $C_{ij}$ ), the polycrystalline moduli of elasticity (B, G and E) the Poisson's ratio ( $\nu$ ), the anisotropy factor (A) and the B/G ratio and the Debye temperature were calculated. This results in mechanically stable, anisotropic and ductile compounds.

**Keywords:** pérovskite, DFT, Solar cell, stable, absorption.

## ملخص

في هذا العمل، نهتم بدراسة هاليدات البيروفسكايت المزدوجة، وخاصة المركبات  $Cs_2Ti_2Cl_6$  و  $Cs_2Au_2Cl_6$  و  $Cs_2TlBiCl_6$  و  $Cs_2AgAuCl_6$ . الطرق التجريبية التي نستخدمها هي باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). لحساب كمون التبادل والترابط تم استخدام تقريب التدرج المعمم WC-GGA وأيضا TB-mBJ لحساب كمون التبادل والترابط. بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء مزيد من العمل فيما يتعلق بمحاكاة PW-PP باستخدام نظرية الاضطراب الوظيفي للكثافة الإلكترونية DFPT مع GGA-PBE باستخدام برنامج ABINIT لحساب تشتت الفونون والخصائص الديناميكية الحرارية.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبين  $Cs_2Au_2Cl_6$  و  $Cs_2AgAuCl_6$  مستقران في النظام رباعي الزوايا I4/mmm أما بالنسبة للمركبين ( $Cs_2Ti_2Cl_6$ ,  $Cs_2TlBiCl_6$ ) فهما مستقران في نظام المكعب. تعتبر المركبات  $Cs_2Au_2Cl_6$   $Cs_2AgAuCl_6$  و  $Cs_2Ti_2Cl_6$  مرشحا جيدا لتطبيقات الخلايا الشمسية، نظرا لامتناسها القوي في النطاق المرئي، ولكن بالنسبة للمركب  $Cs_2TlBiCl_6$ ، فإن امتصاصه ضعيف في هذه المنطقة، وجدنا أنه يمكن تحسين معامل الامتناس عن طريق الضغط الخارجي. قمنا بحساب خصائص مرونة وتم ايضا حساب معامل يونغ، معامل بواسن، معامل الانضغاطية ومعامل القص وجدنا أن المركبات المدروسة مستقرة ميكانيكيا.

**الكلمات الرئيسية:** بيروفسكايت، DFT، الخلايا الشمسية، الامتناس، الاستقرار.