

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Mathématique et de l'Informatique et des Science de la Matière  
Département Sciences de la Matière

# THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Physique  
Présentée par

**KRARCHA Hadda**

*Intitulée*

Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et vibrationnelles des composés à bases des éléments de transition.

Soutenue le : .....

Devant le Jury composé de :

|                             |     |                      |            |
|-----------------------------|-----|----------------------|------------|
| <b>Mme</b> CHARIFI Zoulikha | Pr  | Université de M'sila | Présidente |
| <b>Mr</b> BENNECER Badis    | Pr  | Univ. de Guelma      | Rapporteur |
| <b>Mr</b> BAAZIZ Hakim      | Pr  | Université de M'sila | Examineur  |
| <b>Mr</b> KAHLERRAS FATEH   | MCA | Univ. de Guelma      | Examineur  |
| <b>Mr</b> ZANAT Kamel       | Pr  | Univ. de Guelma      | Invité     |

Année Universitaire : 2022/2023.....

# REMERCIEMENT

---

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université de Guelma, au sein du laboratoire de Physique de Guelma (LPG) dirigé par le professeur Badis BENNECER.

J'aimerais profiter de ces quelques lignes pour exprimer ma gratitude au Professeur Badis BENNECER pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et son équipe et le remercier de la confiance qu'il m'a accordée. Je le remercie pour le maximum d'information qu'il a pu me fournir tout au long de ce travail. Il a suivi régulièrement l'évolution de mes recherches et m'a toujours répondu avec une gentillesse qui m'a infiniment touché. Je tiens en lui dédiant ce travail, à lui exprimer mes très respectueuses reconnaissances.

Mes remerciements vont à Madame, professeur CHARIFI Zoulikha , qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur le professeur BAZIZ Hakim, de l'université de M'sila ,et Monsieur KAHLERRAS FATEH , maître de Conférences à l'Université 08 Mai 1945 de Guelma ,d'avoir accepté d'examiner ce travail et de d'être membre du jury.

Mes grands remerciements s'adressent à Monsieur ZANAT Kamel Professeur à l'Université 08 Mai 1945 de Guelma et membre au laboratoire de physique de Guelma (LPG) pour avoir accepté mon invitation à participer à ce jury et assister les débats de ma soutenance. Je souhaite également remercier tous les membres du Laboratoire de physique de Gualema LPG pour leurs encouragements et soutien.Un grand remerciement s'adressent aux docteurs : Karfaf Saliha, Bouallague Mohamed et Souadkia Mourad. Je ne pourrais finir sans remercier Professeur SID abdelaziz le directeur du laboratoire PRIMALAB de l'université de Batna1 qui m'a permet de réaliser une partie de ce travail au sein de son laboratoire.

Un grand merci à mon marie qui m'a beaucoup aidé pour mener à bien finir ce travail, mes chers parents, mes chères filles et toute ma famille pour leurs soutien durant les années de cette thèse.

# ABSTRACT

---

The structural, elastic, vibrational and thermal properties of  $Cs_2TiBr_{(6-x)}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) are investigated via performing calculations with the plane-wave pseudo-potential method combined with the quasi-harmonic Debye model. The fully optimized structure was obtained by minimizing the total energy and forces. Calculated lattice constants for the studied compounds are in good agreement with available data in the literature. Our results show that under pressure the studied compounds exhibit structural phase transitions. The calculated elastic constants indicate that the studied compounds are stable. From the computed single crystal elastic constants mechanical parameters such as anisotropy factors, shear modulus  $G$ , bulk modulus  $B$ , Young's modulus  $E$ , Pugh's modulus ratio, and Poisson's ratio are determined by using Voigt-Reuss-Hill average approximation. A ductile behavior is predicted for all materials. The calculated band structure show that these compounds are nonmagnetic semiconductors in their stable phases. The different optical functions are calculated and analyzed. The phonon spectra are also computed along high symmetry lines. The variations of the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ), bulk modulus ( $B$ ), Debye temperature ( $\theta_D$ ) and heat capacity at constant volume ( $C_v$ ) as a function of pressure and temperature were all obtained and analyzed in detail.

## Keywords :

Perovskite, transition metal, ab initio calculations, elastic properties, thermal properties, phonons.

# RÉSUMÉ

---

Les propriétés structurales, élastiques, vibrationnelles et thermiques des composés  $Cs_2TiBr_{(6-x)}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) sont étudiés en utilisant la méthode du pseudo-potential à onde plane combinée avec le modèle de Debye quasi-harmonique. Les structures entièrement optimisées ont été obtenues en minimisant l'énergie et les forces totales. Les constantes de réseau calculées pour les composés étudiés sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature. Nos résultats montrent que sous pression les composés étudiés présentent des transitions de phase structurales. Les constantes élastiques calculées indiquent que les composés étudiés sont stables. À partir des constantes élastiques monocristallines calculées ; les paramètres mécaniques tels que les facteurs d'anisotropie, le module de cisaillement  $G$ , le module de compressibilité  $B$ , le module de Young  $E$ , le rapport du module de Pugh et le rapport de Poisson sont déterminés en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. Un comportement ductile est prédit pour tous les matériaux. Les structures de bande électroniques montrent que ces composés sont des semi-conducteurs non magnétiques. Les différentes fonctions optiques sont calculées et analysées. Les spectres de phonons sont également calculés le long des lignes de haute symétrie. Les variations du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), module de compression ( $B$ ), température de Debye ( $\theta_D$ ) et capacité calorifique à volume constant ( $C_v$ ) en fonction de la pression et la température ont toutes été obtenues et analysées en détail.

## Mots clés :

Pérovskite, métal de transition, Calcul ab initio, Propriétés élastiques, Propriétés thermiques, Phonons.

## ملخص:

تمت دراسة الخصائص الهيكلية, المرنة, الاهتزازية والحرارية للمركبات  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{(6-x)}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) باستخدام طريقة الكمون الشبه الكاذب المدمجة مع نموذج ديباي شبه التوافقي. تم الحصول على البنية الأمثل بالكامل عن طريق التصغير في إجمالي الطاقة والقوى المتبادلة. ثوابت الشبكة المحسوبة للمركبات المدروسة تتوافق جيدًا مع البيانات المتوفرة في المنشورات.

تظهر نتائجنا أنه تحت الضغط، تحدث للمركبات المدروسة تحولات في المراحل الهيكلية. تشير الثوابت المرنة المحسوبة إلى أن المركبات المدروسة هي مستقرة. من خلال الثوابت المرنة أحادية البلورية المحسوبة؛ تم تحديد المعاملات الميكانيكية مثل عامل التباين، معامل القص  $G$ ، معامل الانضغاط  $B$ ، معامل يونغ  $E$  ونسبة معامل Pugh ونسبة بواسون باستخدام تقريب Voigt-Reuss-Hill. تم توقع سلوك الاطالة لجميع المواد المدروسة.

تظهر هياكل الحزم الإلكترونية أن هذه المركبات هي أشباه موصلات غير مغناطيسية. تم حساب وتحليل الخصائص البصرية المختلفة. تم حساب ورسم أطياف الفونونات أيضًا على طول خطوط التناظر العالي. التغييرات في: معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ )، معامل الضغط ( $B$ )، درجة حرارة ديباي ( $\theta_D$ ) والسعة الحرارية النوعية عند الحجم الثابت ( $C_V$ ) كدالة للضغط ودرجة الحرارة كلها تم الحصول عليها وتحليلها بالتفصيل.

## الكلمات المفتاحية:

بروفسكيت, معدن انتقالي, حسابات المبادئ الأولية, الخصائص المرئية, الخصائص الحرارية, الفونونات.

# TABLE DES MATIÈRES

---

|   |           |
|---|-----------|
| Liste des figures   | 11        |
| Liste des tableaux  | 12        |
| <b>Introduction</b>   | <b>13</b> |
| Bibliographie . . . . .   | 14        |
| <b>1 Matériaux étudiés</b>  | <b>17</b> |
| 1.1 Introduction . . . . .  | 17        |
| 1.2 Types de Pérovskites . . . . .                                | 19        |
| 1.2.1 Les pérovskites simples . . . . .                           | 19        |
| 1.2.2 Les pérovskites complexes . . . . .                         | 20        |
| 1.2.3 Les pérovskites doubles . . . . .                           | 20        |
| 1.2.4 Les pérovskite dérivées . . . . .                           | 20        |
| 1.3 Cristallographie des pérovskites dérivées $A_2MX_6$ . . . . . | 22        |
| 1.3.1 Structure Cubique . . . . .                                 | 22        |
| 1.3.2 Structure tétragonale . . . . .                             | 24        |
| 1.3.3 Structure tétragonale centrée . . . . .                     | 24        |
| 1.4 Conclusion . . . . .  | 26        |
| Bibliographie . . . . .   | 26        |
| <b>2 Méthode de calcul</b>  | <b>31</b> |
| 2.1 Introduction . . . . .  | 31        |
| 2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . . .  | 31        |
| 2.2.1 Problème à N-corps . . . . .                                | 32        |
| 2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .               | 33        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.2.3    | Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .               | 34        |
| 2.2.4    | Les équations de Kohn-Sham . . . . .                   | 35        |
| 2.2.5    | La fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .       | 36        |
|          | L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .   | 37        |
|          | L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . . | 38        |
| 2.2.6    | Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .        | 39        |
| 2.2.7    | Le théorème de Bloch et les ondes planes . . . . .     | 40        |
| 2.3      | Les pseudopotentiels . . . . .                         | 41        |
| 2.3.1    | Introduction . . . . .                                 | 41        |
| 2.3.2    | Fondements . . . . .                                   | 42        |
| 2.3.3    | Pseudopotentiel à norme conservée . . . . .            | 44        |
| 2.4      | Dynamique du réseau cristallin et DFT . . . . .        | 46        |
| 2.4.1    | Approximation harmonique . . . . .                     | 47        |
| 2.5      | Conclusion . . . . .                                   | 49        |
|          | Bibliographie . . . . .                                | 49        |
| <b>3</b> | <b>Résultats et discussions</b> . . . . .              | <b>53</b> |
| 3.1      | Introduction . . . . .                                 | 53        |
| 3.2      | Propriétés structurales . . . . .                      | 53        |
| 3.2.1    | Les composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiI_6$ . . . . .     | 53        |
| 3.2.2    | Le composé $Cs_2TiBr_4I_2$ . . . . .                   | 55        |
| 3.2.3    | Le composé $Cs_2TiBr_2I_4$ (CTB2I4) . . . . .          | 59        |
| 3.3      | Propriétés élastiques et mécaniques . . . . .          | 67        |
| 3.3.1    | Constantes élastiques monocristallines . . . . .       | 67        |
| 3.3.2    | Modules élastiques polycristallins . . . . .           | 70        |
| 3.3.3    | Anisotropie . . . . .                                  | 72        |
| 3.4      | Propriétés électroniques . . . . .                     | 73        |
| 3.4.1    | Structure de bandes . . . . .                          | 74        |
| 3.5      | Les propriétés optiques . . . . .                      | 77        |
| 3.6      | Propriétés vibrationnelles . . . . .                   | 86        |
| 3.7      | Propriétés thermiques . . . . .                        | 91        |

TABLE DES MATIÈRES

---

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 3.8 Conclusion . . . . .      | 98         |
| Bibliographie . . . . .       | 98         |
| <b>Conclusion générale</b>    | <b>103</b> |
| <b>Liste des publications</b> | <b>103</b> |

# TABLE DES FIGURES

---

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Maille élémentaire de la structure pérovskite de type $ABX_3$ . . . . .  | 19 |
| 1.2 | Maille conventionnelle de la structure double pérovskite de type $A_2BB'X_6$ . . . . .   | 21 |
| 1.3 | Carte colorée présentant (a) le facteur hcoctahédrique et (b) le rapport du rayon ionique pour 81 composés type $A_2MX_6$ avec $A = K, Rb, Cs$ ; $B = Si, Ge, Sn, Pb, Ni, Pd, Pt, Se, Te$ ; et $X = Cl, Br, I$ . . . . . | 22 |
| 1.4 | Maille conventionnelle d'une structure cubique à face centrée $A_2MX_6$ de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N°225). Cette figure est réalisée par VESTA. . . . .  | 23 |
| 1.5 | Maille conventionnelle d'une structure tétragonale simple de groupe d'espace $P4/mnc$ (N° 128) réalisée par vesta. . . . .   | 25 |
| 2.1 | Principe du pseudopotentiel. . . . .   | 45 |
| 3.1 | Energie totale en fonction de volume pour le composé $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiI_6$ . . . . .   | 56 |
| 3.2 | Maille conventionnelle de la structure cubique à face centrée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N°225) pour les composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiI_6$ . . . . .  | 57 |
| 3.3 | Energie totale en fonction de volume pour le composé $Cs_2TiBr_4I_2$ et $Cs_2TiBr_2I_4$ . . . . .  | 58 |
| 3.4 | Maille primitive de la structure tétragonale centrée de groupe d'espace $I4/mmm$ (N°139) pour le composé $Cs_2TiBr_4I_2$ . . . . .   | 59 |
| 3.5 | Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour le composé $Cs_2TiBr_6$ . . . . .   | 62 |
| 3.6 | Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour le composé $Cs_2TiI_6$ . . . . .  | 63 |
| 3.7 | Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de la pression hydrostatique (GPa) pour le composé $Cs_2TiBr_4I_2$ . . . . .   | 64 |

TABLE DES FIGURES

---

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.8  | Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour le composé $Cs_2TiBr_2I_4$ . . . . .  | 65 |
| 3.9  | Variation du volume ( $(u.a.)^3$ ) en fonction de la pression hydrostatique (GPa) pour les composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiI_6$ dans différentes phases. . . . .   | 66 |
| 3.10 | Variation du volume ( $(u.a.)^3$ ) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour les composés $Cs_2TiB_4I_2$ et $Cs_2TiB_2I_4$ dans différentes phases. . . . . | 67 |
| 3.11 | Structures de bandes électroniques des composés $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ dans leurs phases stables . . . . .  | 75 |
| 3.12 | Structures de bandes électroniques des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .   | 75 |
| 3.13 | Densité d'états totale des composés des composés $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ dans leurs phases stables . . . . .   | 76 |
| 3.14 | Densité d'états totale des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .   | 76 |
| 3.15 | Densité d'états des états $d$ des composés $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ dans leurs phases stables .   | 76 |
| 3.16 | Densité d'états des états $d$ des composés $Cs_2TiB_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .   | 77 |
| 3.17 | La partie imaginaire, $\epsilon_2$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ dans leurs phases stables . . . . .                     | 79 |
| 3.18 | La partie imaginaire, $\epsilon_2$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .          | 79 |
| 3.19 | La partie réelle, $\epsilon_1$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ dans leurs phases stables . . . . .                         | 80 |
| 3.20 | La partie réelle, $\epsilon_1$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .              | 81 |
| 3.21 | L'absorption, $\alpha$ , des composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiBr_4I_2$ dans leurs phases stables. .   | 82 |
| 3.22 | L'absorption, $\alpha$ , des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables .   | 82 |
| 3.23 | Coefficient de réflexion R, des composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiBr_4I_2$ dans leurs phases stables. . . . .  | 83 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.24 | Coefficient de réflexion R, des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .  | 83 |
| 3.25 | L'indice de réfraction, $n$ , des composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiBr_4I_2$ dans leurs phases stables. . . . .                                      | 84 |
| 3.26 | L'indice de réfraction, $n$ , des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .                                      | 84 |
| 3.27 | L'indice d'extinction, $k$ , des composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiBr_4I_2$ dans leurs phases stables. . . . .                                       | 85 |
| 3.28 | L'indice d'extinction, $k$ , des composés $Cs_2TiBr_2I_4$ et $Cs_2TiI_6$ dans leurs phases stables . . . . .                                       | 85 |
| 3.29 | Courbes de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour $Cs_2TiBr_6$ dans la phase $Fm\bar{3}m$ . . . . .                         | 87 |
| 3.30 | Courbes de dispersion des phonons calculées et densité d'états (DOS) pour $Cs_2TiI_6$ dans la phase $Fm\bar{3}m$ . . . . .                         | 88 |
| 3.31 | Courbes de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour $Cs_2TiBr_4I_2$ dans la phase $I4/m\bar{3}m$ . . . . .                    | 89 |
| 3.32 | Courbes de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour $Cs_2TiBr_2I_4$ dans la phase $I4/m\bar{3}m$ . . . . .                    | 90 |
| 3.33 | Variation de la dilatation thermique en fonction de temperature pour différentes pressions pour $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) . . . . . | 93 |
| 3.34 | Variation du module de compression B en fonction de temperature pour différentes pressions pour $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) . . . . . | 94 |
| 3.35 | Variation de la temperature de Debye avec la temperature pour différentes pressions pour $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ). . . . .         | 95 |
| 3.36 | Variation de la chaleur specifique $C_v$ avec la temperature pour différentes pressions pour $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) . . . . .    | 97 |

# LISTE DES TABLEAUX

---

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | les positions atomiques d'une structure cubique ( $Pm\hat{3}m$ ). . . . .   | 20 |
| 1.2 | Positions atomiques des structures cubiques à face centré des composés $A_2MX_6$ . . . . .  | 24 |
| 1.3 | Positions atomiques de la structure tétragonale simple des composés $A_2MX_6$ . . . . .   | 24 |
| 1.4 | Positions atomiques de structure Tétragonale centré des composés $A_2MX_6$ . . . . .  | 26 |
| 3.1 | Positions atomiques des composés $Cs_2Ti(Br_6/I_6)$ dans les différentes structures optimisées. . . . .   | 54 |
| 3.2 | Positions atomiques du composé $Cs_2TiBr_4I_2$ dans les différentes structures optimisées. . . . .  | 55 |
| 3.3 | Positions atomiques du composé $Cs_2TiBr_2I_4$ dans les différentes structures optimisées. . . . .  | 60 |
| 3.4 | Propriétés structurales des composés $Cs_2TiI_xBr_{6-x}$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) dans leurs phases stables. . . . .  | 61 |
| 3.5 | Constantes élastiques $C_{ij}$ et module de compression $B$ (en $GPa$ ) pour $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) dans leurs phases stables. La valeur de $B$ calculée à partir des constante élastiques. . . . .                               | 69 |
| 3.6 | valeurs calculés des modules de compression, modules de cisaillement (de Voigt $B_V$ de Reuss $B_R$ et $B$ moyenne), module de Young (GPa), le rapport B/G et module de poisson pour les composés $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ ). . . . . | 72 |

# INTRODUCTION

---

En raison de l'urbanisation et de la nécessité croissante des produits et systèmes électroniques, la consommation mondiale d'électricité augmente rapidement. Cependant, la principale source d'énergie électrique est le combustible fossile, qui est limitée, et la combustion de combustibles fossiles épuise énormément de dioxyde de carbone, exacerbant le réchauffement climatique.

Le soleil, un des sources d'énergie fondamentales qui peut fournir une source inépuisable d'énergie pour les humains. Ainsi, l'utilisation d'une cellule solaire, un dispositif de conversion de l'énergie solaire en électricité, est un moyen pratique et méthode durable pour résoudre les problèmes de la crise de l'énergie et le réchauffement climatique.

A ce jour, les cellules solaires commerciales sont principalement des cellules solaires au silicium (Si) qui présentent une stabilité supérieure et des rendements importants de conversion de l'énergie (Power Conversion Efficiency PCE) d'environ 15 – 18%. [1]. Cependant, en raison du point de fusion élevé du silicium, la fabrication du dispositif à haute température devient très coûteuse, diminuant la popularité des cellules solaires Si.

Les cellules solaires à pérovskite (CSP), un nouveau type de la technologie photovoltaïque, a montré une amélioration rapide de l'efficacité de 3,8% en 2009 à 24,2% en 2019 [2, 3, 4, 5]. Jusqu'à présent, les CSPs les plus efficaces ( $PCE > 20\%$ ) ont été construits à partir de matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques,  $ABX_3$ , où A est un cation organique tel que le méthylammonium ( $MA^+$ ), le formamidinium ( $FA^+$ ) ou leur mélange, B est  $Pb^{+2}$  et X est le Brome ( $Br^-$ ), l'iode ( $I^-$ ) ou un mélange des deux. Cependant, les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de pérovskite souffrent d'une mauvaise stabilité lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, à l'oxygène et à l'humidité et même illumination [6, 7, 8], causée par la nature volatile des composants organiques.

Différentes solutions ont été proposées pour atténuer ces problèmes, à savoir l'accord de composition de la couche de pérovskite, réticulation du film pérovskite ou l'utilisation du transport de charges, l'utilisation des électrodes de carbone, l'utilisation d'une filtration UV pour réduire

les dommages causés par la lumière et sceller le PSCs. Cependant, la stabilité à long terme des composés organiques-inorganiques des PSC hybrides sont toujours incapables de satisfaire aux exigences de leurs applications pratiques. La recherche de nouveaux matériaux fonctionnels représente une direction importante dans la recherche et le développement des énergies renouvelables. En raison de la flexibilité structurelle et compositionnelle unique et de la haute stabilité, les pérovskites halogénures (HP) et leurs dérivées ont récemment fait l'objet de recherches approfondies. Les pérovskites aux halogénures (HP) sont une famille des matériaux semi-conducteurs qui se sont révélés très prometteurs comme absorbeurs de la lumière dans les nouvelles cellules solaires à pérovskite (PSC)[9, 10]. En raison des propriétés optoélectroniques exceptionnelles des HP, l'efficacité de conversion de puissance a dépassé 22% en quelques années seulement. Une nouvelle famille prometteuse d'halogénure ordonné de type pérovskites dérivés non toxiques à base de métal de transition a vu le jour, elle est basée sur l'élément de titane Ti(IV) pour une utilisation dans les PSC. Cette famille de pérovskite a une formule chimique générale de type :  $A_2TiX_6$  ( $A = K^+, Rb^+, Cs^+, In^+, MA^+$  ou  $FA^+$ ;  $X = Cl, Br$  ou  $I$ ). Ces derniers ont un gap suitable de l'ordre de 0.8 à 4 eV [11].

Les pérovskites cubiques  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiI_6$  ont été récemment synthétisés [12, 13]. L'objectif de notre travail est d'effectuer une étude de premiers principes sur ces matériaux à base d'un métal de transition. L'application importante que nous allons mettre en oeuvre dans le cadre de ce projet est l'étude de l'effet de la substitution de l'atome de Brome  $Br$  par l'atome d'iode  $I$  sur les propriétés physiques, dans les composés quaternaires de type pérovskite dérivé  $A_2MX_6$ . Cette substitution a conduit à la prédiction de nouvelles phases pour les composés  $Cs_2TiBr_4I_2$  et  $Cs_2TiBr_2I_4$ , dont leurs stabilités est bien vérifier.

Ce manuscrit est structuré de manière la suivante : Un premier chapitre présentant les matériaux étudiés. Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode de calcul adaptée, dans lequel on présente les concepts fondamentaux des méthodes ab initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le dernier chapitre regroupe tous les résultats de nos calculs ; il est divisé en quatre parties :

optimisation géométrique et propriétés structurales, constantes élastique et propriétés mécaniques, présentation des électroniques ; structure de bandes et propriétés optiques, propriétés vibrationnelles et thermiques. Finalement, une conclusion générale est donnée.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] R. Guerrero-Lemus and L. E. Shephard, “Photovoltaics,” in *Low-Carbon Energy in Africa and Latin America*. Springer, 2017, pp. 149–173.
- [2] P. You, Z. Liu, Q. Tai, S. Liu, and F. Yan, “Efficient semitransparent perovskite solar cells with graphene electrodes,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 24, pp. 3632–3638, 2015.
- [3] Q. Tai, K.-C. Tang, and F. Yan, “Recent progress of inorganic perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 8, pp. 2375–2405, 2019.
- [4] G. Tang, P. You, Q. Tai, A. Yang, J. Cao, F. Zheng, Z. Zhou, J. Zhao, P. K. L. Chan, and F. Yan, “Solution-phase epitaxial growth of perovskite films on 2d material flakes for high-performance solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 24, p. 1807689, 2019.
- [5] F. F. Lehmann, “Solubility limits and phase stabilizing effects of mixed hybrid perovskites,” Ph.D. dissertation, Universität Potsdam, 2020.
- [6] J. Yao, J. Kong, W. Shi, and C. Lu, “The insolubility problem of organic hole-transport materials solved by solvothermal technology : Toward solution-processable perovskite solar cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.
- [7] J. Schoonman, “Organic–inorganic lead halide perovskite solar cell materials : a possible stability problem,” *Chemical Physics Letters*, vol. 619, pp. 193–195, 2015.
- [8] L. Wang, B. Fan, B. Zheng, Z. Yang, P. Yin, and L. Huo, “Organic functional materials : recent advances in all-inorganic perovskite solar cells,” *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 4, no. 5, pp. 2134–2148, 2020.
- [9] A. Younis, C.-H. Lin, X. Guan, S. Shahrokhi, C.-Y. Huang, Y. Wang, T. He, S. Singh, L. Hu, J. R. D. Retamal *et al.*, “Halide perovskites : a new era of solution-processed electronics,” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 23, p. 2005000, 2021.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [10] M. C. Weidman, A. J. Goodman, and W. A. Tisdale, “Colloidal halide perovskite nanoplatelets : an exciting new class of semiconductor nanomaterials,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 12, pp. 5019–5030, 2017.
- [11] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, and M. Asta, “Computational study of halide perovskite-derived  $\text{a}_2\text{bx}_6$  inorganic compounds : chemical trends in electronic structure and structural stability,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 7740–7749, 2017.
- [12] M.-G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, H. F. Garces, J. Dai, L. Ma, N. P. Padture, and X. C. Zeng, “Earth-abundant nontoxic titanium (iv)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgaps for photovoltaic applications,” *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 297–304, 2018.
- [13] H. Yan, Y. Li, X. Li, B. Wang, and M. Li, “Hot carrier relaxation in  $\text{Cs}_2\text{Tl}_{1-y}\text{Br}_{6-y}$  ( $y=0, 2$  and  $6$ ) by a time-domain ab initio study,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 2, pp. 958–964, 2020.

# MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

---

## 1.1 Introduction

L'un des principaux obstacles à l'application pratique et à la commercialisation des pérovskites aux halogénures métalliques est la toxicité de leur principal constituant qui était le plomb (Pb) [1, 2]. Les effets néfastes du plomb sur l'environnement et la santé humaine posent de grandes préoccupations pour son utilisation, comme le soulignent les réglementations existantes sur l'utilisation des métaux lourds en vigueur dans plusieurs pays [3, 4].

Cependant, presque toutes les alternatives au plomb explorées sont basées sur des matériaux avec une toxicité discutable, une stabilité médiocre et/ou une disponibilité limitée, ce qui pose des problèmes d'élimination et de recyclage [5, 6]. Par conséquent, il existe un intérêt croissant pour de nouvelles conceptions de pérovskites aux halogénures sans plomb.

Le titane (Ti) est un élément de transition respectueux de l'environnement et abondant sur terre qui pourrait potentiellement être un constituant idéal des compositions durables de pérovskite.

Récemment, Ju et al. [7] ont étudié une nouvelle famille de pérovskites doubles classées vacantes à base de Ti (IV) avec la formule chimique  $A_2TiX_6$ . La pérovskite  $Cs_2TiBr_6$  (bande interdite autour de 1,6 eV) s'est avérée prometteuse pour les applications photovoltaïques [7].

Ju et al. ont montré que les couches minces de  $Cs_2TiBr_6$  présentent une photoluminescence (PL) efficace, de longues longueurs de diffusion des porteurs et des niveaux d'énergie adaptés aux applications photovoltaïques [8]. De plus, lorsqu'il est introduit dans des cellules solaires, le  $Cs_2TiBr_6$  a conduit à une efficacité de conversion de puissance (PCE) stable jusqu'à 3,3%, ce qui fait partie des valeurs de PCE les plus élevées signalées pour les doubles pérovskites.

Les chercheurs ont également souligné la stabilité intrinsèque et environnementale supérieure

(chaleur, humidité et lumière) du  $Cs_2TiBr_6$ , qui a été synthétisé via une méthode de dépôt en phase vapeur à haute température. Cette découverte de pérovskite à base de Ti, mettant en évidence le potentiel de développement de cellules solaires véritablement écologiques et stables, a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté des chercheurs. Ces travaux nous ont encouragé à mener cette étude sur cette famille de pérovskite.

Nous présentons dans ce chapitre les différentes structures cristallines de la famille pérovskite ; on se concentrant sur les structures adaptés dans ce projet.

## 1.2 Types de Pérovskites

### 1.2.1 Les pérovskites simples

On désigne sous la dénomination pérovskite un nombre considérable de composés mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABX_3$  [9]. Sa maille contient une seule molécule  $ABX_3$  où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (par exemple, Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (par exemple, Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). X est un halogène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes X les faces (voir figure 1.1).

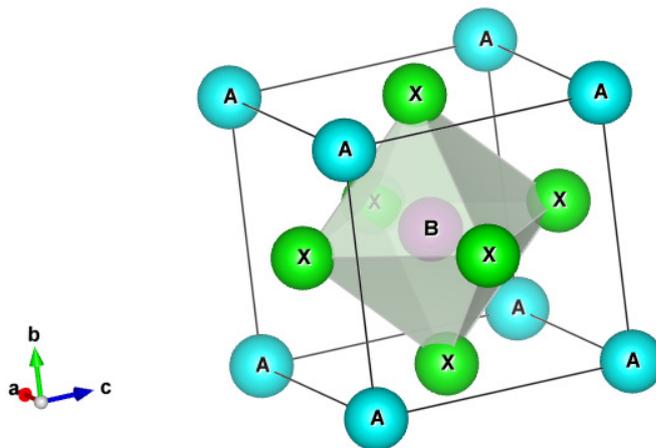


FIGURE 1.1 – Maille élémentaire de la structure pérovskite de type  $ABX_3$ .

| Atome | Emplacement | Position                          |
|-------|-------------|-----------------------------------|
| A     | (2a)        | (0,0,0)                           |
| B     | (2a)        | (0.5,0.5,0.5)                     |
| X     | (6b)        | (0.5,0.5,0)(0.5,0,0.5)(0,0.5,0.5) |

TABLE 1.1 – les positions atomiques d’une structure cubique ( $Pm\hat{3}m$ ).

### 1.2.2 Les pérovskites complexes

Ce sont des pérovskites dont l’un des deux sites A ou B est occupé par deux types d’atomes, la distribution des cations pouvant être aléatoire ou ordonnée de type  $AB_xB'_{1-x}X_3$  ou  $A_xA'_{1-x}BX_3$ . Citons par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs :  $PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$ ,  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  [10],  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  [11] .

### 1.2.3 Les pérovskites doubles

Les doubles pérovskites ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples [12], la structure de la double pérovskite est nommée ainsi car le paramètre unitaire est deux fois celui de la pérovskite simple, la structure est de la formule générale  $A_2(BB')X_6$ , ou A représente typiquement un métal alcalino-terreux et B, B' sont des métaux de transition, X est un anion halogénure [13, 14] (voir figure 1.2). Les pérovskites doubles les plus étudiées possèdent une structure cubique à faces centrées appartenant au groupe d’espace  $Fm\hat{3}m$  et avec un paramètre de maille allant Jusqu’à 12Å. [15].

### 1.2.4 Les pérovskite dérivées

La structure pérovskite dérivée fait récemment l’objectif de plusieurs recherches. Ses propriétés cristallographiques présentent des caractéristiques communes importantes qui sert à prévoir leurs stabilités.

D’après Cai et al. [16] l’ensemble des matériaux de type  $A_2MX_6$  cubiques se caractérisent par deux facteurs importants : le rapport ionique :  $\tau = R_A/R_X$  et le facteur octaédrique défini comme le rapport entre le rayon de l’atome M et celui de l’atome X.

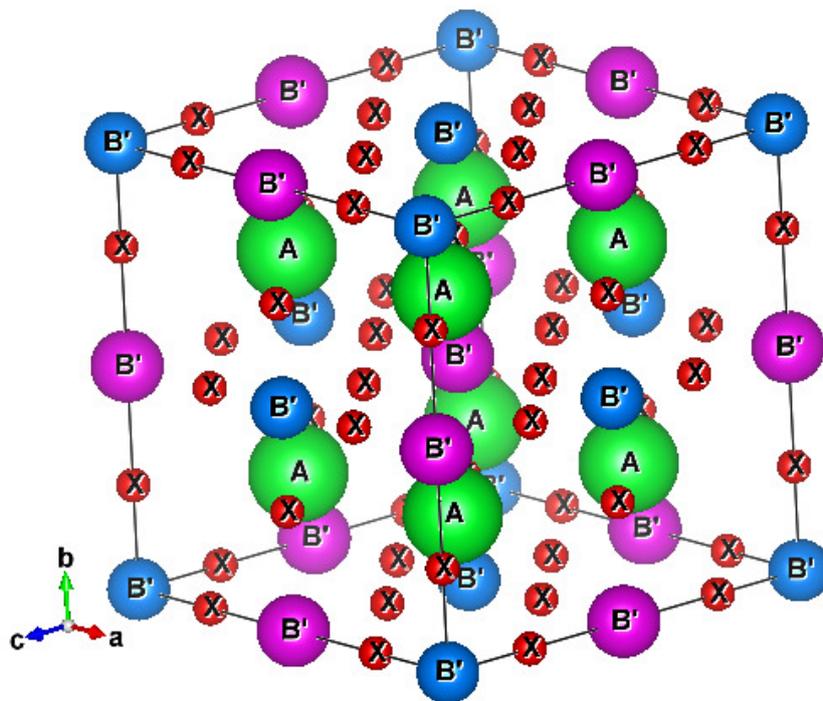


FIGURE 1.2 – Maille conventionnelle de la structure double pérovskite de type  $A_2BB'X_6$ .

Selon une recherche sur les composés  $A_2BX_6$  connus dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)[17]; 81 composés sont présentes sur la carte de la figure 1.3, dont on remarque que la valeur du rapport ionique aller de 0.84 à 1.

D'autre part, comme le montre la figure 1.3, les composés indiquent un facteur octaédrique entre 0.2 et 0.52 ou l'apparition du couleur bleu montre que plus le rayon ionique des élément M est petit plus le rapport ionique est important. Les composés considérés sur cette carte sont les composés  $A_2MX_6$  avec  $A = K, Rb, Cs$ ;  $M = Si, Ge, Sn, Pb, Ni, Pd, Pt, Se, Te$ ; et  $X = Cl, Br, I$ .

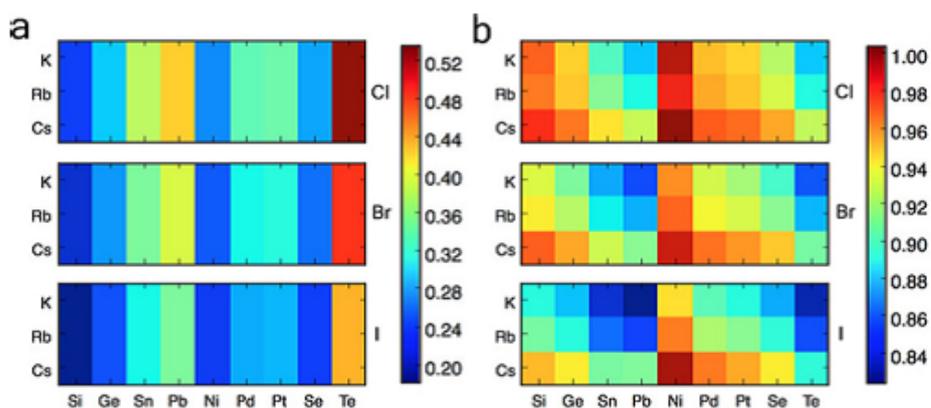


FIGURE 1.3 – Carte colorée présentant (a) le facteur octaédrique et (b) le rapport du rayon ionique pour 81 composés type  $A_2MX_6$  avec  $A = K, Rb, Cs$ ;  $B = Si, Ge, Sn, Pb, Ni, Pd, Pt, Se, Te$ ; et  $X = Cl, Br, I$ . [16]

## 1.3 Cristallographie des pérovskites dérivées $A_2MX_6$

Trois structures cristallines peuvent être observées pour les composés  $A_2MX_6$  [16]

### 1.3.1 Structure Cubique

Les matériaux  $A_2MX_6$  se cristallisent dans la structure cubique à face centrée, de types, dont le groupe d'espace numéro 225 (voir figure 1.4).

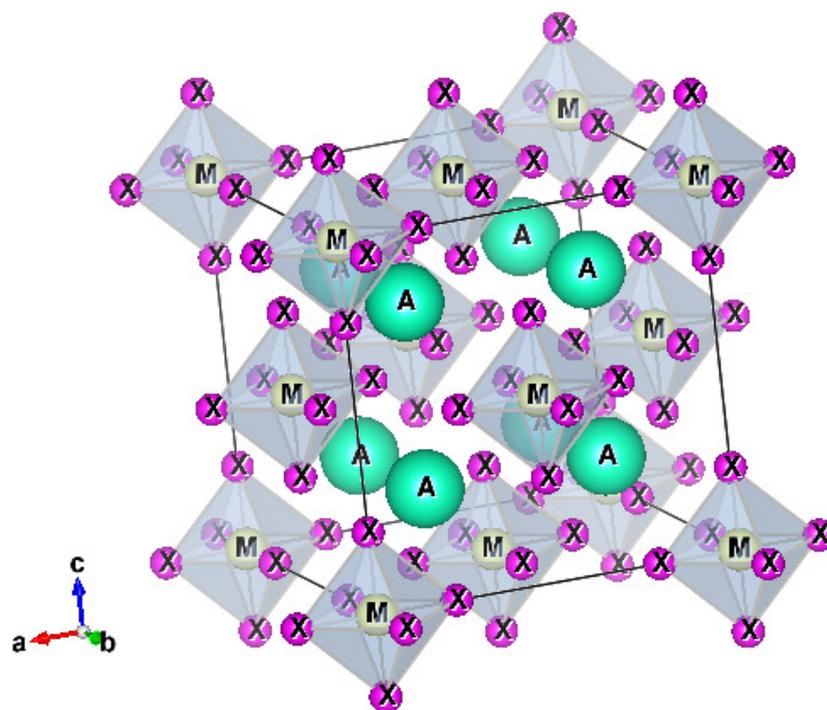


FIGURE 1.4 – Maille conventionnelle d'une structure  $A_2MX_6$  Cubique à face centrée de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (N°225). Cette figure est réalisée par VESTA.

La maille conventionnelle contient 36 atomes qui fait quatre mailles élémentaires de 9 atomes ( $Z=4$ ). Les positions atomiques des structures cubiques à face centré des composés  $A_2MX_6$  sont présentées dans le tableau 1.2 . La quantité  $u$  qui précise la position des sites d'atome d'halogénure  $X$  est déterminé expérimentalement ou optimisé après avoir déterminé l'état cristallographique d'équilibre. Les positions d'atomes suivant les sites Wykoff des pérovskites cubique sont présentés sur la figure 1.4.

| Atomes | site atomique | X    | Y    | Z         |
|--------|---------------|------|------|-----------|
| A      | (8c)          | 0.25 | 0.25 | 0.25      |
| M      | (4a)          | 0    | 0    | 0         |
| X      | (24e)         | 0    | 0    | 0.25- $u$ |

TABLE 1.2 – Positions atomiques des structures cubiques à face centré des composés  $A_2MX_6$ .

### 1.3.2 Structure tétragonale

Les composé  $A_2MX_6$  peuvent se cristalliser dans la structure tétragonale simple de groupe d'espace  $P4/mnc$  (128) (Voir figure 1.5). La structure tétragonale simple de groupe d'espace ( $N^\circ$  128) contient deux molécule dans la maille conventionnelle ( $Z=2$ ) [18], dont les positions atomiques sont présentés sur le tableau 1.3 :

| Atomes | site atomique | X   | Y       | Z   |
|--------|---------------|-----|---------|-----|
| A      | (4d)          | 0   | 0.25    | 0.5 |
| M      | (2a)          | 0   | 0       | 0   |
| $X_1$  | (4e)          | 0   | $y$     | $z$ |
| $X_2$  | (8h)          | $u$ | $0.5-u$ | 0   |

TABLE 1.3 – Positions atomiques de la structure tétragonale simple des composés  $A_2MX_6$ .

### 1.3.3 Structure tétragonale centrée

Les pérovskites  $A_2MX_6$  se trouvent souvent sous une structure Tétragonale centré de groupe d'espace  $I4/mmm$  ( $N^\circ$  139) avec deux molécules dans la maille conventionnelle ( $Z=2$ ). La structure

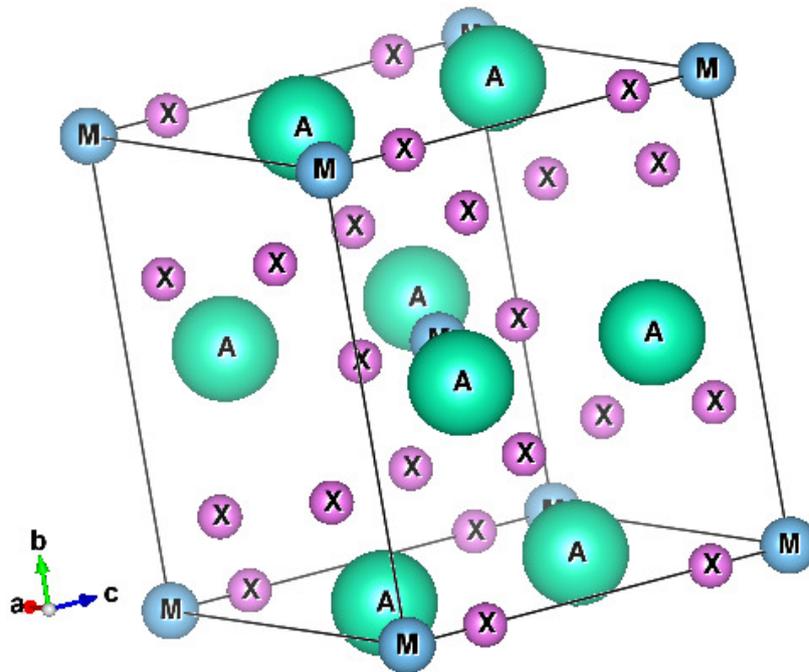


FIGURE 1.5 – Maille conventionnelle d'une structure tétragonale simple de groupe d'espace  $P4/mnc$  (N° 128). Cette figure est réalisée par VESTA.

tétragonale centrée type  $I4/mmm$  est ulistrée dans la figure . Ses positions wyckoff sont présentées dans le tableau 3.3.

| Atomes | site atomique | X   | Y   | Z     |
|--------|---------------|-----|-----|-------|
| A      | (4d)          | 0.5 | 0.0 | 0.25  |
| M      | (2a)          | 0   | 0   | 0     |
| $X_1$  | (8h)          | u   | u   | 0.5   |
| $X_2$  | (4e)          | 0.0 | 0.0 | 0.5-u |

TABLE 1.4 – Positions atomiques de structure Tétragonale centré des composés  $A_2MX_6$ .

## 1.4 Conclusion

L’objectif de ce chapitre est de bien décrire les matériaux de structure pérovskite dérivée . Les matériaux  $A_2MX_6$  se cristallisent dans trois structures :

cubique à face centré, de type  $Fm3m$ , de groupe d’espace numéro 225 et dont la maille conventionnelle contient 4 molécules.

Tétragonale simple de groupe d’espace  $P4/mnc$  (128) avec ( $Z=2$ ). une structure tétragonale centrée de groupe d’espace  $I4/mmm$  (N° 139) avec deux molécules dans la maille conventionnelle. Nous avons présenté les différentes positions atomiques de ces structures cristallines en détail dans ce chapitre.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] W. Ke and M. G. Kanatzidis, “Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–4, 2019.
- [2] A. Babayigit, D. D. Thanh, A. Ethirajan, J. Manca, M. Muller, H.-G. Boyen, and B. Conings, “Assessing the toxicity of pb-and sn-based perovskite solar cells in model organism danio rerio,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.
- [3] T. G. Deepak, “Investigation on effects of aromatic organic cations in halide perovskites for solar cell application.” Ph.D. dissertation, Doctorat en sciences de l’énergie et des matériaux, 2020.
- [4] J.-P. Lucas, “Historique de la réglementation relative à l’emploi de la céruse et des dérivés du plomb dans la peinture en france,” *Environnement, Risques & Santé*, vol. 10, no. 4, pp. 316–322, 2011.
- [5] G. Schileo and G. Grancini, “Lead or no lead? availability, toxicity, sustainability and environmental impact of lead-free perovskite solar cells,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9, no. 1, pp. 67–76, 2021.
- [6] X. Li, D. Yu, F. Cao, Y. Gu, Y. Wei, Y. Wu, J. Song, and H. Zeng, “Healing all-inorganic perovskite films via recyclable dissolution–recrystallization for compact and smooth carrier channels of optoelectronic devices with high stability,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 32, pp. 5903–5912, 2016.
- [7] M.-G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, H. F. Garces, J. Dai, L. Ma, N. P. Padture, and X. C. Zeng, “Earth-abundant nontoxic titanium (iv)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgaps for photovoltaic applications,” *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 297–304, 2018.

- [8] C. J. Bartel, J. M. Clary, C. Sutton, D. Vigil-Fowler, B. R. Goldsmith, A. M. Holder, and C. B. Musgrave, “Inorganic halide double perovskites with optoelectronic properties modulated by sublattice mixing,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 11, pp. 5135–5145, 2020.
- [9] R. E. Cohen, “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides,” *Nature*, vol. 358, no. 6382, pp. 136–138, 1992.
- [10] M. Rokosz, “Metrology of the electrocaloric effect based on an infrared imaging technique,” 2016.
- [11] V. Isupov, “Ferroelectric  $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TlO}_3$  and  $\text{K}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TlO}_3$  perovskites and their solid solutions,” *Ferroelectrics*, vol. 315, no. 1, pp. 123–147, 2005.
- [12] Y. Hui and F. Qiang, “Promising electronic structure of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  : Spin-polarized dft+u approach,” *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 382, p. 022025, 07 2018.
- [13] P.-K. Kung, M.-H. Li, P.-Y. Lin, J.-Y. Jhang, M. Pantaler, D. C. Lupascu, G. Grancini, and P. Chen, “Lead-free double perovskites for perovskite solar cells,” *Solar RRL*, vol. 4, no. 2, p. 1900306, 2020.
- [14] H. Liu and X. Yang, “A brief review on perovskite multiferroics,” *Ferroelectrics*, vol. 507, no. 1, pp. 69–85, 2017.
- [15] M. Brik and I. Kityk, “Modeling of lattice constant and their relations with ionic radii and electronegativity of constituting ions of  $\text{A}_2\text{XY}_6$  cubic crystals ( $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ;  $\text{X} =$  tetravalent cation,  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, no. 11, pp. 1256–1260, 2011.
- [16] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, and M. Asta, “Computational study of halide perovskite-derived  $\text{A}_2\text{BX}_6$  inorganic compounds : chemical trends in electronic structure and structural stability,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 7740–7749, 2017.

- [17] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, and P. Luksch, "New developments in the inorganic crystal structure database (icsd) : accessibility in support of materials research and design," *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 58, no. 3, pp. 364–369, 2002.
- [18] S. Halilov, D. Singh, M. Gupta, and R. Gupta, "Stability and electronic structure of the complex k<sub>2</sub>ptcl<sub>6</sub>-structure hydrides d<sub>m</sub>h<sub>6</sub> (d= mg, ca, sr ; m= fe, ru, os)," *Physical Review B*, vol. 70, no. 19, p. 195117, 2004.



# MÉTHODE DE CALCUL

---

## 2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des pseudopotentiels seront décrits. .

## 2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité

électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger 2.1. Ici, les  $N$  électrons ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

### 2.2.1 Problème à N-corps

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [2].

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien,  $\psi$  est la fonction d'onde et  $E$  est l'énergie totale du système. Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $(N+ZN)$  particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_c + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

où  $(\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_n)$  sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $\hat{V}_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux,  $\hat{V}_{ne}$  énergie potentielle d'interaction électrons noyaux et  $\hat{V}_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Les valeurs propres de l'équation 2.1 ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

### 2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{nucl}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.3)$$

où  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde associé aux noyaux et  $\psi_{nucl}(\vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ .

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (2.4)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born- Oppenheimer. La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec}(\vec{R}, \vec{r}) = E_{elec}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.5)$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})]\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation 2.6. Les premières sont celles de Hartree-Fock [1] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho$  au lieu de sa fonction d'onde.

### 2.2.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] suivants :

1. La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.7)$$

où  $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe, elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.8)$$

où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $[\rho_0(\vec{r})]$

$$\left[ \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.9)$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

Si la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

#### 2.2.4 Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de  $N$  particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à  $N$  corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{v_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V(\vec{r}), \quad (2.11)$$

où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de

l'échange et de la corrélation et  $V(\vec{r})$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\Delta}_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N$$

(2.12)

où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée de l'énergie d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.13)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations 2.12., appelées équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### 2.2.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\psi$ .
2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $1/r - r'$ .

Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique.

En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation ) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\vec{r})$  ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.14)$$

où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

avec  $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ , d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [2]. Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [6] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [7] et par Perdew et Zunger [6] pour aboutir à une forme analytique de  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ .

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

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

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [8, 9] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$  alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [10, 11] et Perdew, Burke et Ernzerhof [12, 13]. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et

les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

### 2.2.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , le potentiel  $V(\vec{r})$ , et les orbitales de Kohn-Sham  $\psi_i$ .

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent.

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0, \quad (2.17)$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.18)$$

Equation 2.18 représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système.

L'ensemble de cette procédure permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman[14].

De manière pratique, il suffit de récupérer la valeur des forces sur les atomes à la fin de chaque

cycle électronique auto-cohérent et d'utiliser des algorithmes de gradients conjugués, ou de Verlet pour minimiser l'énergie et déterminer la géométrie optimale ou encore effectuer des calculs de dynamique moléculaire

### 2.2.7 Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité.

Si  $\vec{L}$  désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$ , la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et les fonctions d'ondes  $\psi(\vec{r})$  obéissent à :

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{L}) = V_{eff}(\vec{r}); \rho(\vec{r} + \vec{L}) = \rho(\vec{r}); \quad (2.19)$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes  $\psi_i$  sous forme de fonction de Bloch [15, 16] :

$$\psi_i(\vec{r}) = f(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.20)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. La fonction périodique  $f(\vec{r})$  peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes  $\vec{G}$  du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.21)$$

On peut alors écrire la fonction d'onde  $\psi$  comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.22)$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement

un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure  $E_{cut}$ , telle que :

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}, \quad (2.23)$$

où  $m$  est la masse de l'électron. Plus  $E_{cut}$  est grande et plus la base d'ondes planes permettant d'écrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de  $E_{cut}$  augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus coûteux en terme de ressources informatiques.

Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points  $k$  est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $k$  devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions  $f_i(\vec{r})$ . La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [17] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point  $k$  de dimension choisie.

## 2.3 Les pseudopotentiels

### 2.3.1 Introduction

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [18], permettent de traiter les métaux de transition.

Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [18, 19] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [20].

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [21] : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) où aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge [22]. La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'onde des électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence.

Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons du « coeur », extrêmement localisées, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait on va considérer que les électrons de coeur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur.

### 2.3.2 Fondements

L'approche du pseudopotentiel dans sa formulation initiale [23] prend ses origines dans la méthode OPW, dans laquelle les fonctions d'onde de valence exactes sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisées avec les états du coeur :

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \langle \psi_k^c | \phi_k^c \rangle \psi_k^c(\vec{r}), \quad (2.24)$$

la somme est sur toutes les fonctions d'onde de coeur  $\psi_k^c(\vec{r})$ ,  $\phi_k^v$  est la partie onde plane de ce développement :

$$\phi_k^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{k} + (\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.25)$$

$\vec{G}$  désigne les vecteurs translation du réseau réciproque. La fonction de valence exacte  $\psi_k^v$  est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre  $\epsilon_k^v$  :

$$\hat{H}\psi_k^v = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \cdot \psi_k^v = \epsilon_k^v \cdot \psi_k^v \quad (2.26)$$

En substituant la fonction d'onde de l'équation 2.24 dans l'équation 2.26, on obtient :

$$\hat{H}\phi_k^v - \sum_c \langle \psi_k^c | \phi_k^c \rangle \hat{H}\psi_k^c = \epsilon_k^v (\phi_k^v - \sum_c \langle \psi_k^c | \phi_k^c \rangle \psi_k^c) \quad (2.27)$$

En désignant par  $\epsilon_{\vec{R}}^c$  les valeurs propres des fonctions de coeur solutions exactes de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}\psi_{\vec{R}}^c = \epsilon_{\vec{R}}^c(\psi_{\vec{R}}^c)$ , l'équation 2.27 peut alors s'écrire sous la forme d'une équation de Schrödinger effective à laquelle doit satisfaire  $\phi_{\vec{R}}^v$ , la partie de la fonction de Bloch qui peut être approximée par une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$(\hat{H} + \hat{V}_{\vec{R}})\phi_{\vec{R}}^v = \epsilon_{\vec{R}}^v(\phi_{\vec{R}}^v) \quad (2.28)$$

L'opérateur  $\hat{V}_{\vec{R}}$  contient les termes associés aux fonctions de coeur centrées sur le site atomique  $\vec{R}$  :

$$\hat{V}_{\vec{R}}\phi_{\vec{R}}^v = \sum_c (\epsilon_{\vec{R}}^v - \epsilon_{\vec{R}}^c) \langle \psi_{\vec{R}}^c | \phi_{\vec{R}}^v \rangle \psi_{\vec{R}}^c \quad (2.29)$$

Le pseudopotentiel est alors défini comme la somme du potentiel cristallin périodique  $V_{eff}$  et de  $\hat{V}_{\vec{R}}$  :

$$\hat{H} + \hat{V}^R = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V^{pseudo} \quad (2.30)$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de coeur ( $\epsilon_{\vec{R}}^v - \epsilon_{\vec{R}}^c > 0$ ). Ajouter  $V^R$  à  $V_{eff}$  conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de  $V_{eff}$  dans la région du coeur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce, c'est tout l'intérêt de la théorie des pseudopotentiels.

L'équation à résoudre s'écrit donc :

$$\left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V^{pseudo} \right) \phi_{\vec{k}}^v = \epsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v \quad (2.31)$$

L'expression 2.29 montre bien que  $V^R$  et donc  $V^{pseudo}$  ne dépendent pas uniquement de la position  $\vec{r}$  mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dits non-locaux. La résolution de l'équation monoélectronique 2.28 est donc remplacée par la résolution de l'équation 2.31, où le potentiel  $V_{eff}$  a été remplacé par le pseudopotentiel non-local  $V_{pseudo}$ . Les valeurs propres  $\epsilon_{\vec{k}^v}$  doivent être identiques dans les deux équations. La pseudofonction d'onde  $\phi_{\vec{k}^v}$  peut-être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être identique à  $\psi_{\vec{k}^v}$  dans la région interstitielle, au-delà d'un rayon de coupure  $R_c$ . Dans la région de coeur, la pseudofonction varie de façon beaucoup plus douce et ne présente plus les fortes oscillations de  $\psi_{\vec{k}^v}$ .

### 2.3.3 Pseudopotentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann et al. en 1979 [24]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
2. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure  $R_c$  (figure 2.1) :

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) \quad \text{pour } r > R_c \quad (2.32)$$

3. Les dérivées logarithmiques au rayon  $R_c$  des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseudisée doivent être identiques :

$$\left. \frac{\partial \ln \psi^v}{\partial r}(\vec{r}, \epsilon^v) \right|_{r=R_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi^v(\vec{r}, \epsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} \quad (2.33)$$

4. Propriété de la conservation de la norme :

$$\langle \phi_k^v(\vec{r}) | \phi_k^v(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_k^v(\vec{r}) | \psi_k^v(\vec{r}) \rangle \quad (2.34)$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon  $R_c$  pour les deux fonctions d'onde est la même.

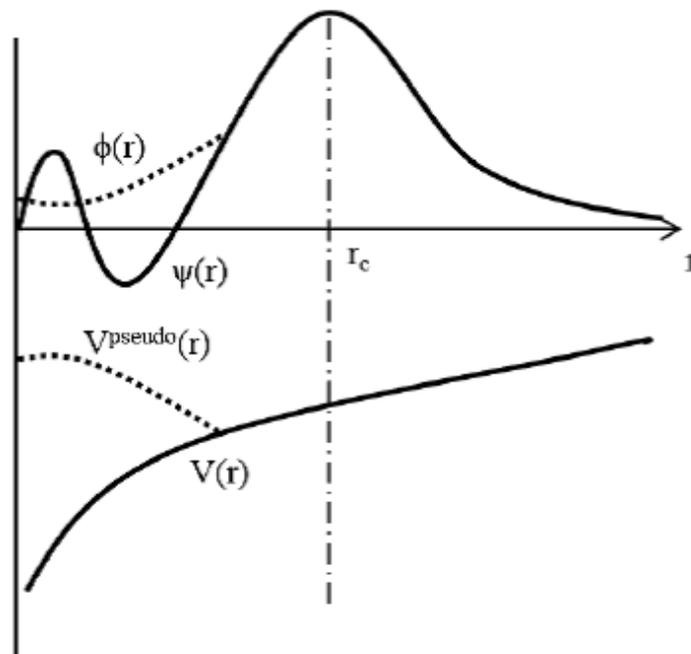


FIGURE 2.1 – Principe du pseudopotentiel.

## 2.4 Dynamique du réseau cristallin et DFT

Dans cette section nous résumons comment, à partir de l'hamiltonien régissant les ions du cristal et quelques approximations, on arrive aux équations simplifiées de la dynamique du réseau, ces dernières pouvant être vu comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés. Puis nous expliquerons la résolution classique de ces équations, menant aux modes propres de vibrations du réseau, les phonons. On introduira également une propriété propre à certains de ces modes, conférant des propriétés optiques au cristal : la charge de Born.

Dans les solides, le réseau cristallin constitués de  $N$  noyaux atomiques qui se déplacent autour d'une position d'équilibre  $R_0$ . Ce déplacement dans l'espace est exprimé par  $\vec{u} = R_I^\alpha - R_0$  avec  $R_I^\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) est le vecteur de coordonnées cartésiennes.

L'hamiltonien décrivant les mouvement des atomes s'écrit :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} P_I^2 + E_{BO}(R) \quad (2.35)$$

où les  $P_I$  sont les imputions du noyau  $I$  et  $E_{BO}$  est l'énergie à positions ioniques figées du système électronique. L'espace de  $E_{BO}(R)$  est plus couramment appelé la surface d'énergie de Born–Oppenheimer, elle présente l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ crée par les noyaux fixes placés en  $R_I$ . L'hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques s'écrit :

$$H_{BO}(R) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_i - r_j} - \sum_{ij} \frac{Z_I e^2}{r_i - R_I} + E_N(R) \quad (2.36)$$

$Z_I$  : la charge du noyau  $I$ .

$E_N(R)$  : l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux exprimé par :

$$E_N(R) = \frac{e^2}{2} \sum_i \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} \quad (2.37)$$

$E_{BO}$  est la valeur propre minimale de l'hamiltonien  $H_{BO}(R)$ . La solution numérique de cette équation décrit le mouvement des noyaux et ceci sur une grille suffisamment grande échantillon-

nant la surface d'énergie de Born-Oppenheimer  $E_{BO}(R)$ . On préfère donc d'utiliser d'autres approximations qui permettent un traitement numériquement léger.

### 2.4.1 Approximation harmonique

L'approximation harmonique consiste essentiellement en un développement d'ordre deux de l'énergie  $E_{BO}(R)$  autour de la position d'équilibre des noyaux  $R_{0I}$ , on considère donc connue la position des noyaux  $R_0$  pour laquelle  $E_{BO}(R)$  est minimale et vaut  $E_0 = E_{BO}(R_0)$ . Si on considère que les atomes se déplacent peu au cours de leurs vibrations, par rapport à l'étendue du puits de potentiel dans lequel ils se trouvent, on peut développer l'énergie  $E_{BO}(R)$  autour de la position  $R_0$ .

$$E_{BO}(R) = E_0 + \sum_I \left. \frac{\partial E_{BO}(R)}{\partial R_I} \right|_{R=R_0} u_I + \sum_{IJ} u_I \left. \frac{\partial^2 E_{BO}(R)}{\partial R_I \partial R_J} \right|_{R=R_0} u_J + o(u^2) \quad (2.38)$$

Les dérivées sont toutes estimées à la position d'équilibre  $R_0$ , donc les forces agissant sur chaque noyau doivent s'annuler :

$$F_I = \left. \frac{\partial E_{BO}(R)}{\partial R_I} \right|_{R=R_0} = 0. \quad (2.39)$$

Le premier ordre du développement 2.38(1.40) est donc nul. L'hamiltonien des noyaux 2.35 s'écrit donc au deuxième ordre :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} P_I^2 + \sum_{IJ} u_I \left. \frac{\partial^2 E_{BO}(R)}{\partial u_I \partial u_J} \right|_{R=R_0} u_J \quad (2.40)$$

On définit la matrice des constantes de force inter-atomiques (IFC) par  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  par :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 E_{BO}(R)}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{J,\beta}} \right|_{R=R_0} \quad (2.41)$$

où  $(\alpha\beta)x, y, z$  sont les coordonnées cartésiennes du vecteur  $u_I$ , l'équation 2.40 devient :

$$H_N = \sum_{I,alpha} \frac{1}{2M_I} P_{I;\alpha}^2 + \sum_{I,J,\alpha,\beta} u_{I,\alpha} C_{IJ}^{\alpha\beta} u_{J,\beta} \quad (2.42)$$

Les solutions de cet hamiltonien, nous donne Les déplacements qui sont de la forme :

$$u_I(\tau) = R_e \left[ u_I^0 e^{-i\omega\tau} \right] \quad (2.43)$$

avec  $\tau$  est le temps,  $\omega_n$  est une fréquence de vibration et  $u_I^0$  est l'amplitude du mouvement de l'atome  $I$ . Les solutions sont donc des mouvements d'ensemble de tous les atomes à la même fréquence  $n$  ( $n$  est l'indice du mode variant entre 1 et  $3N$  et  $N$  dans ce cas est le nombre d'atomes par maille unitaire). Pour un solide cristallin, la position de l'atome  $I$  est donnée par :

$$R_I = R_l + R_s + u_s \quad (2.44)$$

où :

$R_l$  : est la position de  $l_{\text{ème}}$  maille unitaire,

$R_s$  : la position d'équilibre à l'intérieur de la maille.

$u_s$  repère la déviation de l'atome par rapport à sa position d'équilibre, le réseau de Bravais est constitué par l'ensemble des vecteurs  $R_l$ . L'hamiltonien des noyaux 2.40 est donc :

$$H_N = \sum_{I,alpha} \frac{1}{2M_I} P_{I;\alpha}^2 + \sum_{I,J,\alpha,\beta} u_{I,\alpha} C_{IJ}^{\alpha\beta} u_{J,\beta} \quad (2.45)$$

et la matrice des constantes des force 2.41 s'écrit :

$$C_{l,s,m,p}^{\alpha\beta} = C_{sp}^{\alpha\beta} (R_l - R_m), \quad (2.46)$$

$C_{sp}^{\alpha\beta}(R_l)$  est la constante de force entre des atomes de type  $s$  et  $p$  situés dans des mailles distantes

de  $R_l$ . Les mouvements atomiques solutions de l'hamiltonien  $H_N$  sont exprimés dans ce cas par :

$$u_n^s(l, \tau) = R_e \left[ \epsilon_n^s(q) e^{i(q \cdot R_l - \omega_n(q)\tau)} \right], \quad (2.47)$$

$q$  est le vecteur d'onde et  $\epsilon_n^s$  correspond à l'amplitude (et à la direction) du déplacement de l'atome  $s$ , le vecteur  $\epsilon_n^s$  est appelé le vecteur polarisation du mode. Un mode correspond à un déplacement d'ensemble de tous les atomes, chaque atome  $(l, s)$  étant déplacé du vecteur  $u_n^s(l, \tau)$  au moment  $\tau$ . Les fréquences phononiques  $\omega_n(q)$  et les vecteurs polarisations sont alors solutions du système matriciel :

$$\omega_n^2(q) W^n(q) = \tilde{C}_{s,p}^{\alpha\beta}(q) W^n(q), \quad (2.48)$$

avec

$$W^{n\alpha}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \epsilon_{s\alpha}^n(q), \quad (2.49)$$

où :

$\epsilon_{s\alpha}^n(q)$  sont les coordonnées cartésiennes du vecteur polarisation  $\epsilon_s^n(q)$  de l'équation 2.47.

$\tilde{C}_{s,p}^{\alpha\beta}(q)$  est la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force (appelée la matrice dynamique) :

$$\tilde{C}_{s,p}^{\alpha\beta}(q) = \sum_R l e^{-iq \cdot R_l} C_{s,p}^{\alpha\beta}(q), \quad (2.50)$$

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle autocohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudopotentiel. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. Enfin, le code VASP qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini a été présenté.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] D. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, no. 3. Cambridge University Press, 1928, pp. 426–437.
- [2] P. A. M. Dirac, “Quantum mechanics of many-electron systems,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 123, no. 792, pp. 714–733, 1929.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [4] W. Kohn and L. Sham, “Phys. rev. a,” *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [5] W. KohnÍ, “Inhomogeneous electron gas,” *PHYSICAL REVIEW*, vol. 136, no. 3B, 1964.
- [6] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis,” *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [9] J. P. Perdew, “Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole,” *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 16, p. 1665, 1985.

- 
- [10] —, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 172, no. 1-2, pp. 1–6, 1991.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical review B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Erratum : generalized gradient approximation made simple phys,” *Rev. Lett*, vol. 78, p. 1396, 1997.
- [13] J. Perdew, “Phys. rev. lett. 1996, 77, 3865–3868 ; erratum jp perdew, k. burke, m. ernzerhof,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, p. 6, 1997.
- [14] R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Physical review*, vol. 56, no. 4, p. 340, 1939.
- [15] N. Ashcroft and N. Mermin, “Solid state physics (saunders college,” *New York*, 1976.
- [16] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. Lundqvist, “Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems,” *Physical Review B*, vol. 20, no. 8, p. 3136, 1979.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [18] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2 : Symmetry and Energy Bands in Crystals*. New York, 1965.
- [19] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals,” *Physical Review*, vol. 57, no. 12, p. 1169, 1940.
- [20] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Physical Review*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.
- [21] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.

- [22] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
- [23] J. C. Phillips and L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Physical Review*, vol. 116, no. 2, p. 287, 1959.
- [24] D. Hamann, “Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 42, no. 10, p. 662, 1979.

# RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

---

## 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale et des propriétés élastiques, vibrationnelles et thermiques, ainsi que les propriétés électroniques et optiques des composés non magnétiques  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ). Pour déterminer la structure la plus stable, on calcule l'énergie totale pour les différentes structures qui seront indiquées ci-dessous pour chaque matériau. L'ensemble de ces études est basé sur la GGA [8, 10, 1] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4, 2].

La première partie dans ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase la plus stable pour chaque matériau et étudier les propriétés élastiques. Du fait de l'intérêt technologique de ces nouveaux composés pérovskites dans le domaine photovoltaïque on va étudier les propriétés électroniques et optiques des composés  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  dans leurs structures stables en examinant l'influence de la présence des atomes de Brome. La seconde consiste à étudier les différentes propriétés physique dans la structure la plus stable pour chaque matériau, à savoir les propriétés vibrationnelles et leurs densité d'états et on termine par déterminer leurs propriétés thermiques.

## 3.2 Propriétés structurales

### 3.2.1 Les composés $Cs_2TiBr_6$ et $Cs_2TiI_6$

Comme première étape vers l'analyse des propriétés structurales des composés, tous les paramètres de réseau et les positions atomiques ont été optimisées en minimisant les forces agissantes sur les atomes en utilisant l'approche GGA [9].

Pour ces deux composés l'énergie totale en fonction du volume est calculée pour trois structures candidates ; deux tétragonales (P4/mnc ( N° 128) et I4/mmm (N° 139)) et une cubique (Fm3m (N° 225)). Les positions atomiques des trois structures sont données dans le tableau 3.1 et l'énergie en fonction du volume est illustrée dans la figure 3.1. Il est clair que ces deux composés  $Cs_2TiBr_6$  (CTB) et  $Cs_2TiI_6$  (CTI) se cristallisent dans la structure cubique à face centré type  $Fm3m$ . La structure optimisée des cellules unitaires est représentée dans la figure 3.2.

Dans la phase cubique  $Fm3m$  le cation monovalent Cs est coordonné par douze ions halogènes, tandis que le cation tétravalent (Ti) est coordonné par six ions halogènes ( $Br/I$ ) formant un octaèdre. Les anions  $Br/I$  ont 6 coordinations. Dans la structure cubique  $Fm3m$ , l'atome Cs est situé dans le site Wyckoff  $8c(1/4, 1/4, 1/4)$  et les octaèdres  $TiBr_6/TiI_6$  sont centrés sur le Titane qui occupe le site  $4a(0, 0, 0)$ . Les voisins de  $Br/I$  sont situés sur le site  $24e(0, 0, 0.25 - u)$ , où le paramètre d'ajustement  $u$  est de valeur :  $u = 0.0208$  pour  $CTB$  et  $u = 0.0139$  pour  $CTI$ , comme c'est résumé dans le tableau 3.1

| $Cs_2TiBr_6(Cs_2TiI_6)$ |      |         |               |                 |                |
|-------------------------|------|---------|---------------|-----------------|----------------|
| Structure               | Atom | Wyckoff | x             | y               | z              |
| Fm3m                    | Cs   | 8c      | 0.25          | 0.25            | 0.25           |
|                         | Ti   | 4a      | 0.0           | 0.0             | 0.0            |
|                         | Br   | 24c     | 0.0           | 0.0             | 0.229(0.236)   |
| P4/mnc                  | Cs   | 4d      | 0.0           | 0.5             | 0.25           |
|                         | Ti   | 2a      | 0             | 0               | 0.248(0.24768) |
|                         | Br1  | 4e      | 0             | 0.2055          | 0.2055         |
|                         | Br2  | 8h      | 0.2196(0.219) | 0.28560(0.2861) | 0.0            |
| I4/mmm                  | Cs   | 4d      | 0.5           | 0.0             | 0.25           |
|                         | Ti   | 2a      | 0.0           | 0.0             | 0.0            |
|                         | Br1  | 8h      | 0.294(0.2938) | 0.294(0.2938)   | 0.5            |
|                         | Br2  | 4e      | 0.0           | 0.0             | 0.3446(0.3448) |

TABLE 3.1 – Positions atomiques des composés  $Cs_2Ti(Br_6/I_6)$  dans les différentes structures optimisées.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en utilisant l'équation d'état de Murnaghan[3] sont donnés dans le tableau 3.4.

### 3.2.2 Le composé $Cs_2TiBr_4I_2$

Les structures candidates possibles pour lesquelles l'énergie en fonction du volume est calculée (optimisation de la structure de ce composé complexe) sont :

La structure tétragonale centrée I4/mmm [4], la structure orthorhombique centrée Imm2 [5] et celle tétragonale primitive P4/m. Les positions atomiques dans les différentes structures sont données dans le tableau 3.2 et la variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois structures précédentes est illustrée dans la figure 3.3.

| $Cs_2TiBr_4I_2$ |      |         |        |        |        |
|-----------------|------|---------|--------|--------|--------|
| Structure       | Atom | Wyckoff | x      | y      | z      |
| I4/mmm          | Cs   | 4d      | 0.5    | 0.0    | 0.25   |
|                 | Ti   | 2a      | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
|                 | Br   | 8h      | 0.225  | 0.25   | 0.5    |
|                 | I    | 4e      | 0.0    | 0.0    | 0.25   |
| Imm2            | Cs   | 4d      | 0.75   | 0.0    | 0.5    |
|                 | Ti   | 2a      | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
|                 | Br1  | 4d      | 0      | 0.2271 | 0.2273 |
|                 | Br2  | 4c      | 0.2738 | 0.5    | 0.5    |
|                 | I    | 4d      | 0.0    | 0.2418 | 0.7454 |
| P4/m            | Cs   | 4d      | 0.5    | 0.0    | 0.75   |
|                 | Ti1  | 1d      | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
|                 | Ti2  | 1a      | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
|                 | Br1  | 2h      | 0.5    | 0.5    | 0.748  |
|                 | Br2  | 4j      | 0.7803 | 0.2856 | 0.0    |
|                 | Br3  | 2g      | 0.0    | 0.0    | 0.752  |
|                 | I    | 4k      | 0.7196 | 0.7856 | 0.5    |

TABLE 3.2 – Positions atomiques du composé  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans les différentes structures optimisées.

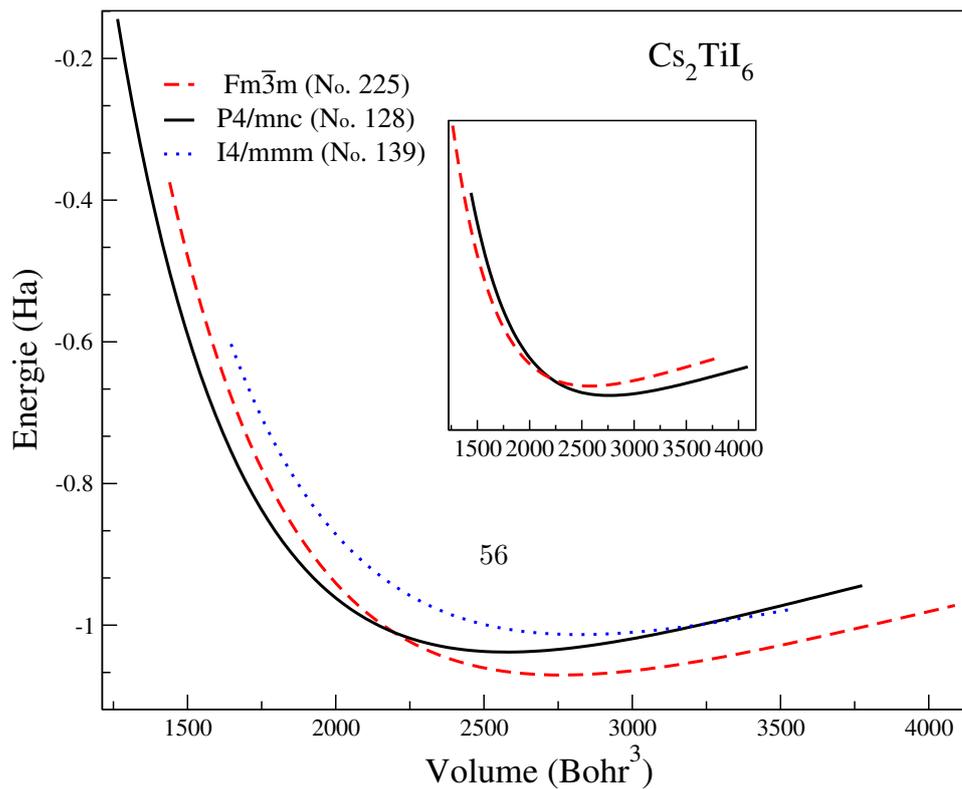
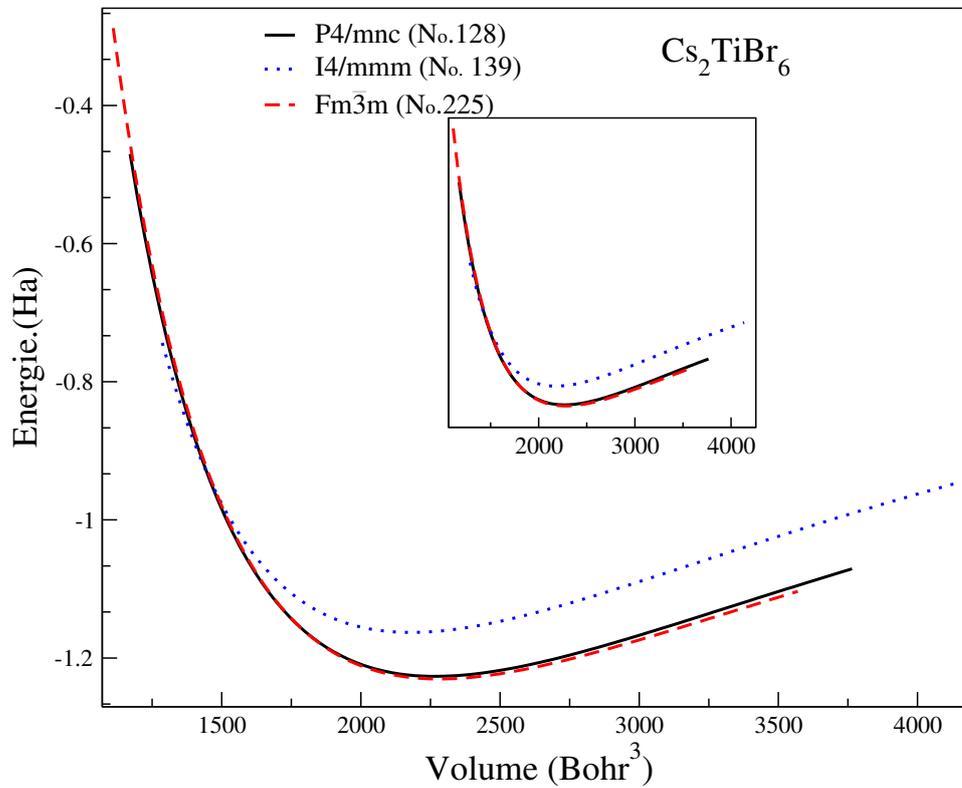


FIGURE 3.1 – Energie totale en fonction de volume pour le composé  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ .

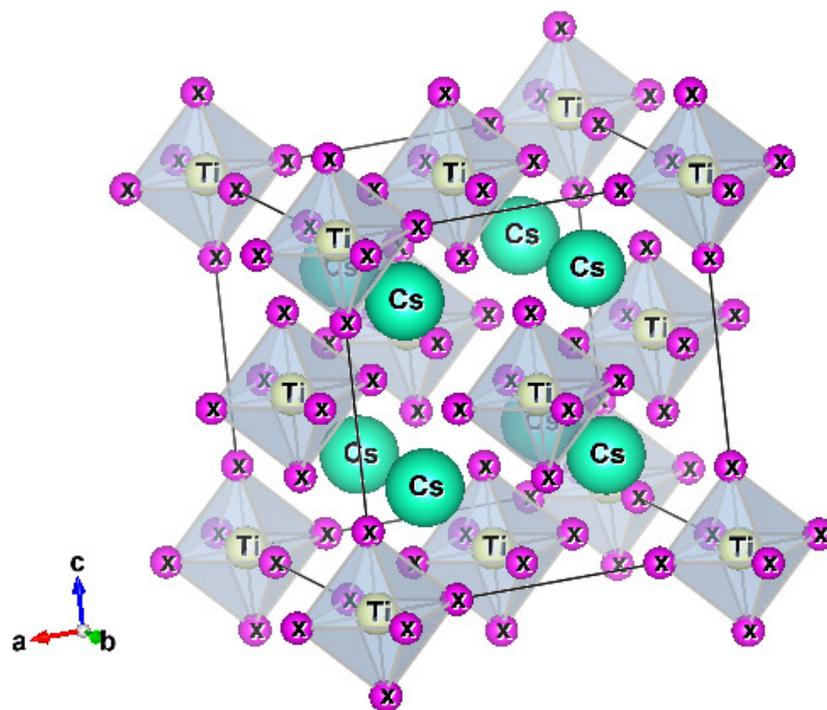


FIGURE 3.2 – Maille conventionnelle de la structure cubique centrée de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (N°225) pour les composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiI_6$ .

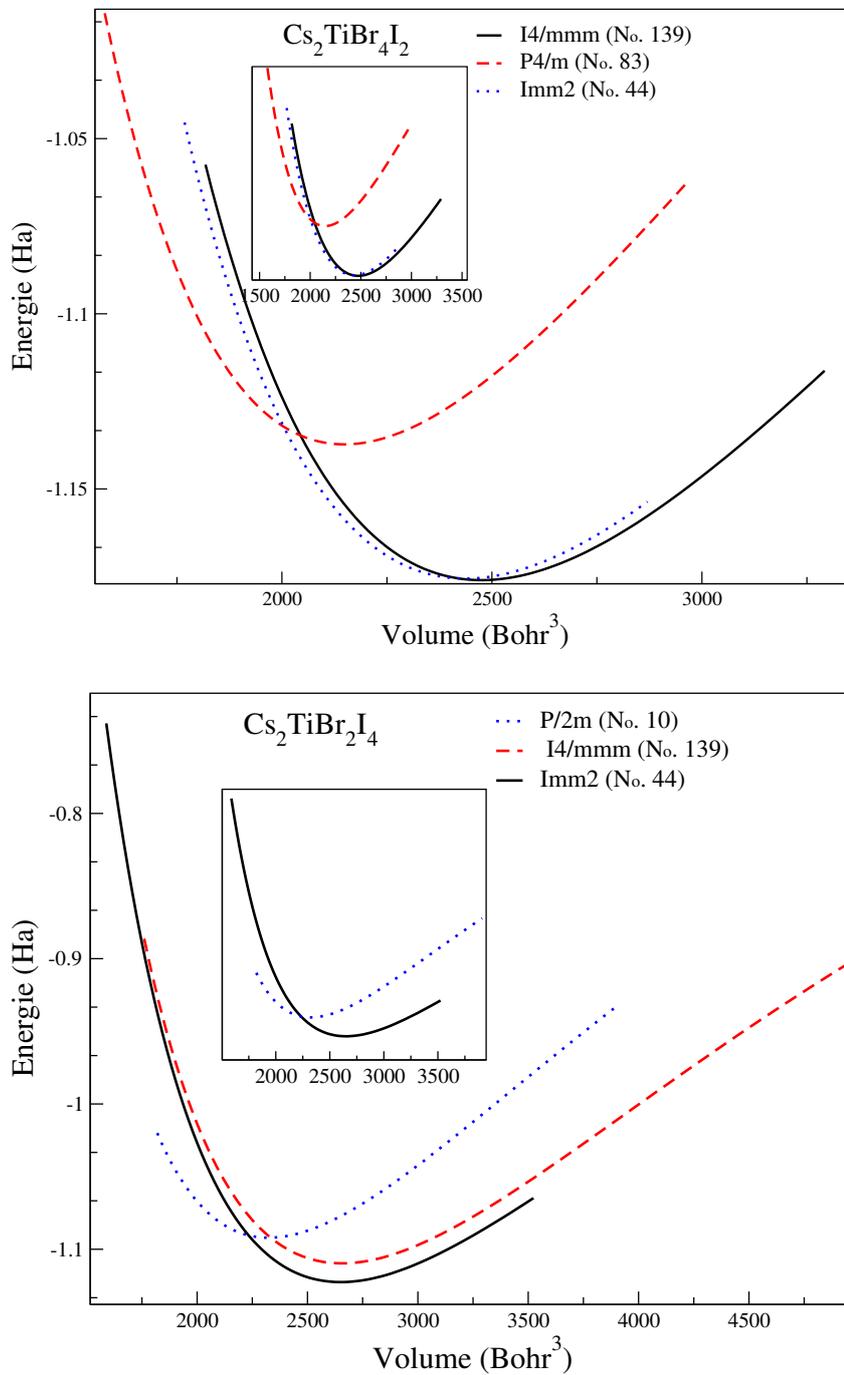


FIGURE 3.3 – Energie totale en fonction de volume pour le composé  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ .

D'après la figure 3.3 qui donne l'énergie en fonction du volume, il est clair que la phase tétragonale centrée  $I4/mmm$  est la structure la plus stable avec une énergie totale minimale égale à  $-31,77$  eV, cette structure est illustrée dans la figure 3.4. Les paramètres structuraux sont obtenus en ajustant les valeurs d'énergie en fonction du volume à l'équation d'état de Murnagan[3]. Le module de compression  $B$  et sa première dérivée  $B'$  sont obtenus et présentés dans le tableau 3.2.3. On observe que le  $Cs_2TiBr_4I_2$  est un matériau ductile en raison de sa faible valeur de module de compression. De plus, ce matériau a une grande valeur de la dérivée du module de compression et cela indique qu'il présente une forte sensibilité à la pression.

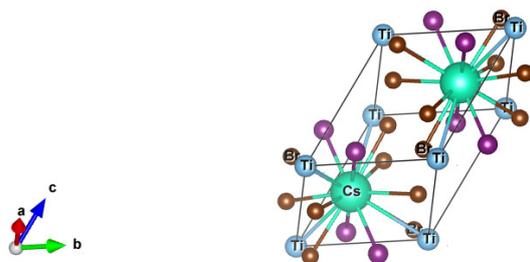


FIGURE 3.4 – Maille primitive de la structure tétragonale centrée de groupe d'espace  $I4/mmm$  (N°139) pour le composé  $Cs_2TiBr_4I_2$ .

### 3.2.3 Le composé $Cs_2TiBr_2I_4$ (CTB2I4)

Pour ce composé les structures candidates pour l'optimisation de la structure stable (comme indiqué dans la figure 3.3 sont la structure tétragonale centrée  $I4/mmm$  (N°139), la structure monoclinique  $P2/m$  (N° 10) et la structure orthorhombique centrée  $Imm2$  (N° 44). La figure 3.3 montre que la structure stable pour ce matériau est la phase orthorhombique. Les positions atomiques sont montrées dans le tableau 3.3.

Par substitution de deux atomes de Brome par deux atomes d'iode un nouveau composé est observé. Les paramètres structuraux obtenus en ajustant les valeurs de l'énergie en fonction du

| $Cs_2TiBr_2I_4$ |      |         |            |        |        |
|-----------------|------|---------|------------|--------|--------|
| Structure       | Atom | Wyckoff | x          | y      | z      |
| I4/mmm          | Cs   | 4d      | 0.5        | 0.0    | 0.25   |
|                 | Ti   | 2a      | 0.0        | 0.0    | 0.0    |
|                 | Br   | 4c      | 0.0        | 0.0    | 0.219  |
|                 | I    | 8e      | 0.26       | 0.7398 | 0.5    |
| Imm2            | Cs   | 4d      | 0.25       | 0.0    | 0.5    |
|                 | Ti   | 2a      | 0          | 0      | 0      |
|                 | Br   | 4c      | 0          | 0.2055 | 0.2055 |
|                 | Br   | 4c      | 0.2738     | 0.5    | 0.5    |
|                 | I1   | 4c      | 0.499      | 0.705  | 0.294  |
|                 | I2   | 4d      | 0.655      | 0.0    | 0.0    |
| P2/m            | Cs1  | 2m      | 0.5        | 0.0    | 0.75   |
|                 | Cs2  | 2k      | 0.0        | 0.5    | 0.75   |
|                 | Ti1  | 1h      | 0.5        | 0.5    | 0.5    |
|                 | Ti2  | 1a      | 0.0        | 0.0    | 0.0    |
|                 | Br1  | 2l      | 0.5        | 0.5    | 0.748  |
|                 | Br2  | 2m      | 0.780      | 0.285  | 0.0    |
|                 | I1   | 2m      | 0.2856 0   | 0.219  | 0.0    |
|                 | I2   | 2i      | 0.0        | 0.0    | 0.75   |
|                 | I3   | 2m      | 0.7196 0.5 | 0.785  | 0.5    |
|                 | I4   | 2m      | 0.214      | 0.7196 | 0.5    |

TABLE 3.3 – Positions atomiques du composé  $Cs_2TiBr_2I_4$  dans les différentes structures optimisées.

volume à l'aide de l'équation d'état de Murnagan[3] sont données dans le tableau 3.4.

D'après le tableau 3.4 qui donne les paramètres de maille d'équilibre, le module de compression B et la première dérivée du module de compression  $B'$ , les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [7, 6] avec une erreur de 0,18% pour  $CTB$  ( $Cs_2TiBr_6$ ) et 0,5% pour  $CTI$  ( $Cs_2TiI_6$ ). La substitution du brome par l'iode fait diminuer la valeur de B. Les faibles valeurs de B indiquent une forte compressibilité de ces composés, comme dans le cas la majorité des pérovskites. Il est clair des figures 3.1 et 3.3 qu'il y a des courbes qui ont des tangentes communes indiquant la possibilité de transition de phase. La variation de

TABLE 3.4 – Propriétés structurales des composés  $Cs_2TiI_xBr_{6-x}$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) dans leurs phases stables.

| Composé         | groupe d'espace | a  | b    | c     | B(GPa) | B'   |
|-----------------|-----------------|--|------|-------|--------|------|
| $Cs_2TiBr_6$    | Fm3m            | 10.92, 10.94 <sup>1</sup> , 11.08 <sup>2</sup> | -    | -     | 22.34  | 4.10 |
| $Cs_2TiI_2Br_4$ | I4/mmm          | 8.89   | 8.89 | 12.34 | 21.06  | 4.44 |
| $Cs_2TiI_4Br_2$ | Imm2            | 11.76  | 8.18 | 8.15  | 19.32  | 4.19 |
| $Cs_2TiI_6$     | Fm3m            | 11.73, 11.67 <sup>1</sup> , 11.66 <sup>2</sup> | -    | -     | 18.21  | 3.71 |

<sup>1</sup> Ref. [6] <sup>2</sup>Ref. [7]

l'enthalpie en fonction de la pression est donnée dans les figures 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8.

Le composé subit  $Cs_2TiBr_6$  subit deux transformations, la première de la phase cubique Fm3m vers la phase tétragonale P4/mnc (N° 128) avec une réduction de volume de  $\frac{\Delta V}{V} = 0.61\%$  à la pression de 11,27 GPa et une deuxième de la structure tétragonale vers la phase tétragonale I4/mmm (N° 139) avec une diminution de volume de  $\frac{\Delta V}{V} = 3.86\%$  à une valeur de pression de transition de 29,56 GPa (voir figure 3.9 qui donne la variation du volume avec la pression pour les deux composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiI_6$ ).

Sous l'effet de la pression le composé  $Cs_2TiBr_4I_2$  subit une transformation de la structure tétragonale (N° 139) à la structure orthorhombique Imm2 (N° 44) à une première pression de transition  $P_1 = 1.06$  GPa avec une déviation de volume de l'ordre de  $\frac{\Delta V}{V} = 1.56\%$  (voir figure 3.10 qui donne la variation du volume avec la pression du composé  $Cs_2TiBr_4I_2$  et  $Cs_2TiBr_2I_4$ ).

Le composé  $Cs_2TiI_6$  subit une seule transition de phase de la structure cubique vers celle tétragonale P4/mnc (N° 128) à la pression hydrostatique 6,53 GPa avec une réduction de volume de  $\frac{\Delta V}{V} = 6,67\%$  (voir figure 3.9)

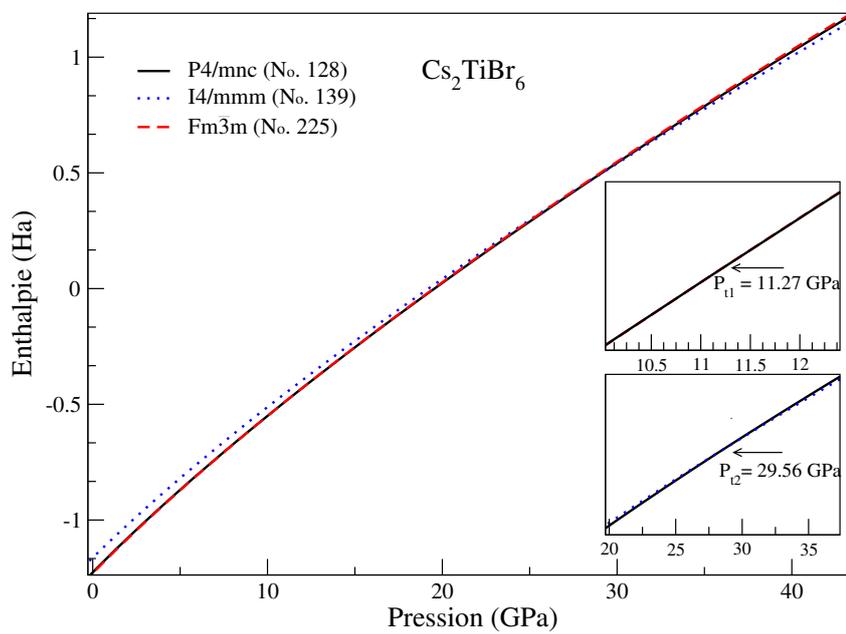


FIGURE 3.5 – Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour le composé  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ .

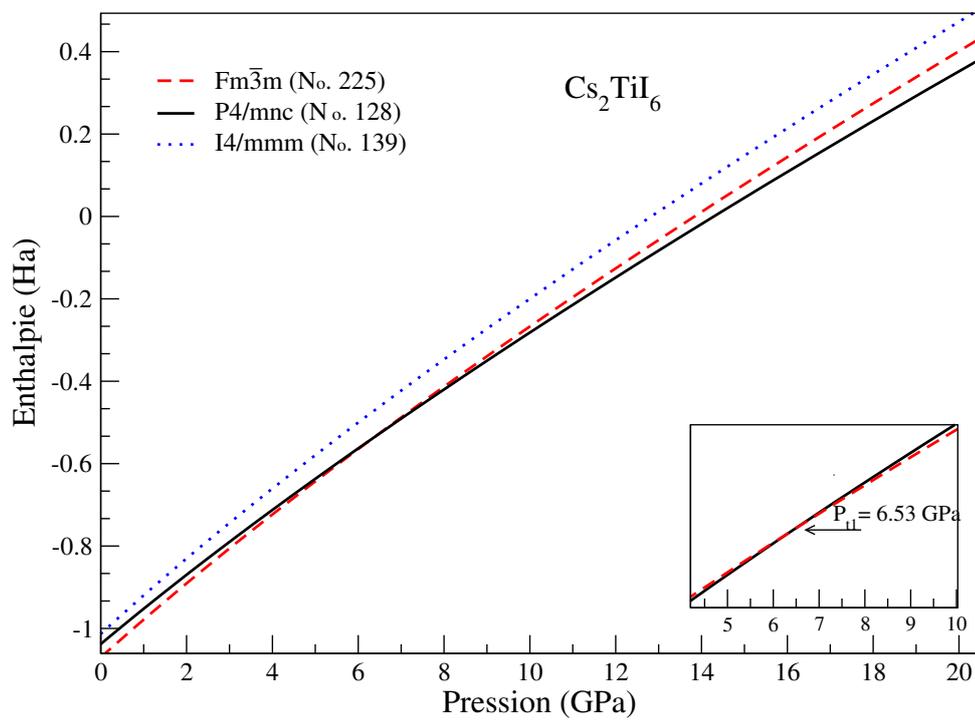


FIGURE 3.6 – Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour le composé  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ .

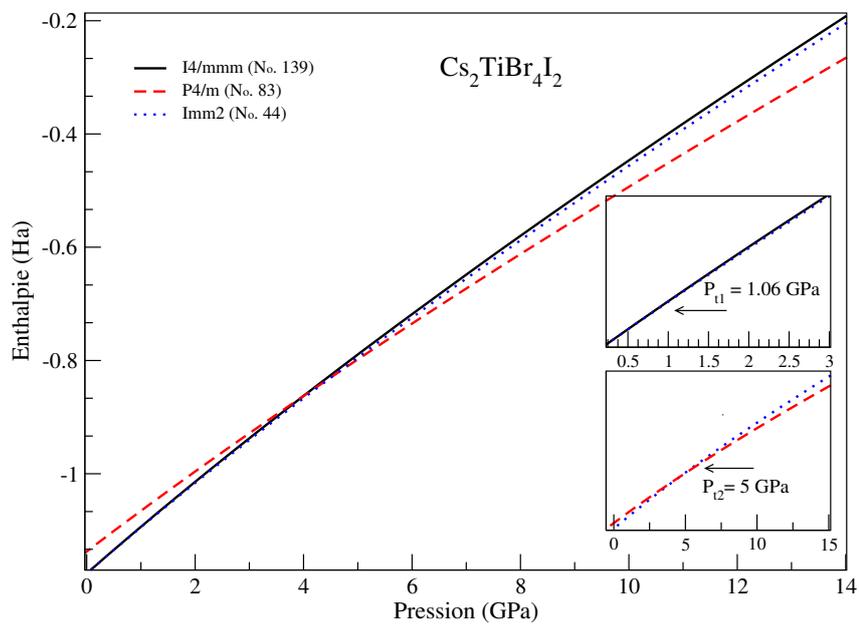


FIGURE 3.7 – Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour le composé  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$ .

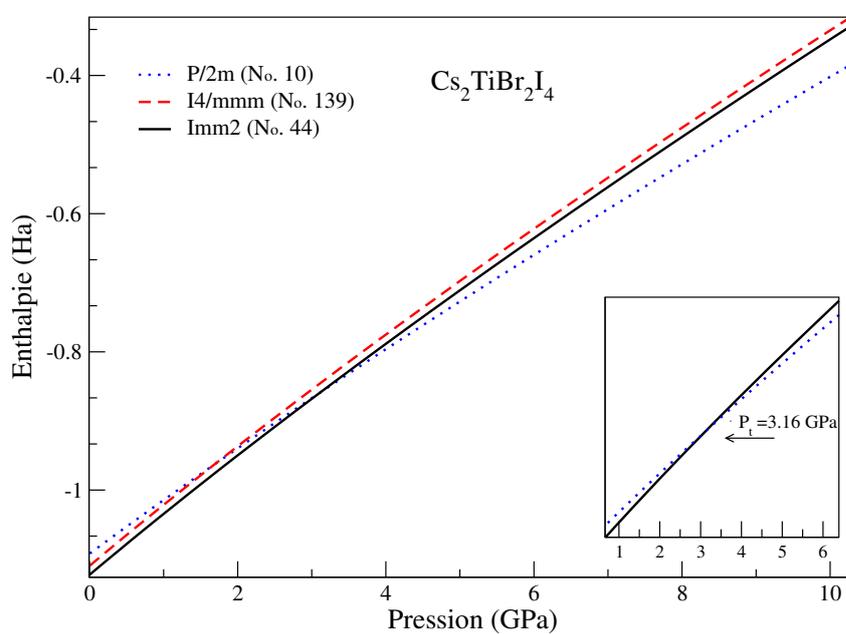


FIGURE 3.8 – Variation de l'enthalpie (Ha) en fonction de la pression hydrostaustique (GPa) pour le composé  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ .

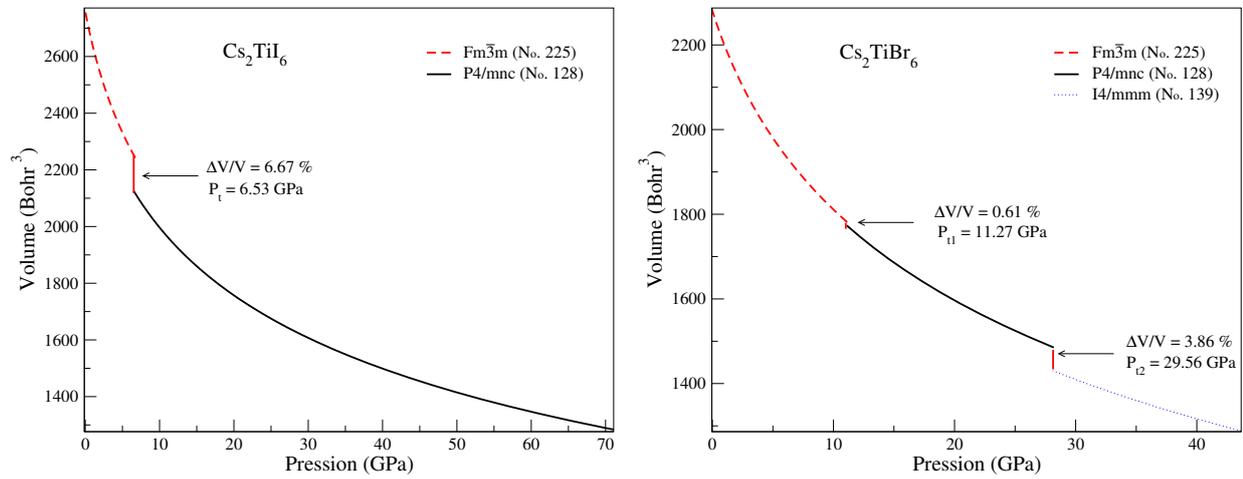


FIGURE 3.9 – Variation du volume ((*u.a.*)<sup>3</sup>) en fonction de la pression hydrostatique (GPa) pour les composés *Cs<sub>2</sub>TiBr<sub>6</sub>* et *Cs<sub>2</sub>TiI<sub>6</sub>* dans différentes phases.

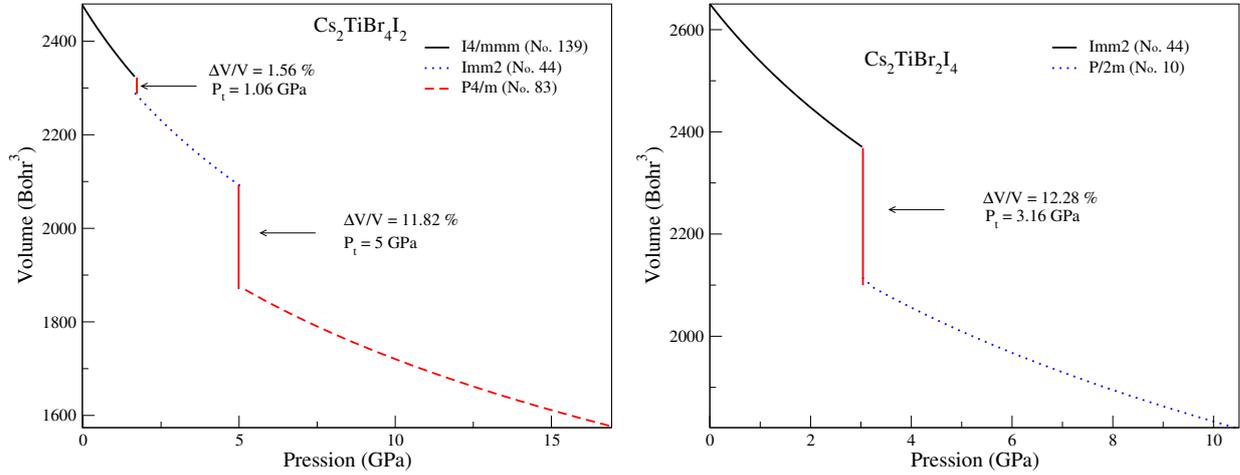


FIGURE 3.10 – Variation du volume ( $(u.a.)^3$ ) en fonction de pression hydrostatique (GPa) pour les composés  $Cs_2TiBr_4I_2$  et  $Cs_2TiBr_2I_4$  dans différentes phases.

### 3.3 Propriétés élastiques et mécaniques

#### 3.3.1 Constantes élastiques monocristallines

Les constantes élastiques sont très importantes pour la détermination de la résistance des matériaux. En les utilisant, nous pouvons également fournir des informations sur la stabilité de la structure cristalline. Le Facteur d'anisotropie Zener [8], module de cisaillement, module de Young, le rapport de Poisson, la vitesse du son, la dureté des matériaux sont liés aux constantes élastiques. Ici, nous présentons les constantes élastiques pour les composés dans leurs phases stables à pression nulle. Pour les cristaux cubiques, il existe trois constantes élastiques indépendantes, à savoir :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ; et  $C_{44}$ . De plus, le module de compression  $B_0$  et la constante de cisaillement  $G$  sont liés à  $C_{11}$  et  $C_{12}$  (en notation de Voigt) par la formule :

$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.1)$$

Les  $C_{ij}$  calculées pour les deux composés cubiques  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiI_6$  sont montrées dans le tableau 3.5. Tous les  $C_{ij}$  calculées obéissent aux conditions de stabilité mécanique cubique

[9, 10] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad (3.2)$$

ce qui signifie que ces composés sont stables à pression nulle. À notre connaissance, il n'y a aucun résultat reporté dans la littérature sur les constantes élastiques de ces matériaux.

Les propriétés élastiques du composé  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans sa structure tétragonale sont caractérisées par six constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ ). Les valeurs des constantes élastiques calculées sont affichées dans le tableau 3.5. Les résultats obtenus montrent que  $C_{11}$  (38,2 GPa) et  $C_{33}$  (37,7 GPa), qui indiquent que la résistance du matériau à la compression le long des directions [100] et [001], respectivement, sont presque égales, mais supérieures à  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{13}$  qui indiquent la résistance du cristal au cisaillement. Toutes les  $C_{ij}$  calculées sont positives et satisfont aux critères de stabilité [11, 12] :

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6), \quad (3.3)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad (3.4)$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \quad (3.5)$$

$$2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \quad (3.6)$$

Un cristal orthorhombique a neuf constantes élastiques indépendantes du second ordre :  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$ . Pour le composé orthorhombique  $Cs_2TiBr_2I_4$  les constantes élastiques calculées sont également indiquées dans le tableau 3.5. Les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$ , qui sont liées à la compression le long de la direction principale, sont presque les mêmes (voir tableau 3.5) c'est une indication que la force de la liaison atomique entre les atomes voisins le long des directions (100), (010) et (001) est similaire. De plus, les constantes élastiques de cisaillement  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$  qui reflètent la résistance à la distorsion de cisaillement sont plus petites que celles liées aux liaisons atomiques, indiquant que la résistance à la déformation de cisaillement est faible. Le critère de stabilité pour cette classe de matériaux est donné par

[11, 12, 7, 13] :

$$\begin{aligned}
 C_{ii} > 0 \quad (i = 1 - 6), \quad C_{11} + C_{22}2C_{12} > 0 \quad C_{22} + C_{33}2C_{23} > 0, \\
 C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \quad C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0.
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

TABLE 3.5 – Constantes élastiques  $C_{ij}$  et module de compression  $B$  (en  $GPa$ ) pour  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) dans leurs phases stables. La valeur de  $B$  calculée à partir des constantes élastiques.

|          | $Cs_2TiBr_6$ | $Cs_2TiBr_4I_2$ | $Cs_2TiBr_2I_4$ | $Cs_2TiI_6$ |
|----------|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| $C_{11}$ | 38.90        | 38.20           | 36.80           | 29.40       |
| $C_{12}$ | 17.20        | 14.30           | 13.60           | 13.80       |
| $C_{13}$ | -            | 14.90           | 13.60           | -           |
| $C_{22}$ | -            | -               | 33.40           | -           |
| $C_{23}$ | -            | -               | 13.90           | -           |
| $C_{33}$ | -            | 37.70           | 34.70           | -           |
| $C_{44}$ | 13.60        | 11.50           | 10.31           | 9.70        |
| $C_{55}$ | -            | -               | 10.10           | -           |
| $C_{66}$ | -            | 10.70           | 10.00           | -           |
| $B$      | 24.43        | 22.48           | 20.77           | 18.98       |

Nos résultats satisfont aux critères de stabilité donnés ci-dessus. Cela indique que ce composé est mécaniquement stable à pression nulle. De plus, la valeur du module de compression  $B$  calculé à partir des constantes élastiques calculées pour les trois structures (voir tableau 3.3.1. ), cubique, tétragonale et orthorhombique, est proche de celui obtenu à partir de la minimisation d'énergie affichée dans le tableau 3.1 et il diminue avec l'augmentation de la concentration d'iode. Cela pourrait servir comme mesure de la fiabilité et de la précision de la méthode utilisée pour prédire les différentes propriétés. Malheureusement, pour ces quatre composés étudiés, il n'y a pas de données expérimentales ou valeurs théoriques pour vérifier nos résultats calculés. Les résultats obtenus dans le présent travail pourraient constituer une référence utile pour de futures études.

### 3.3.2 Modules élastiques polycristallins

En utilisant les constantes élastiques calculées pour les monocristaux, le module de compressibilité polycristallin ( $B$ ) et le module de cisaillement ( $G$ ) ont été évalués en utilisant approximation de Voigt ( $G_V$ ) [14] et celle de Reuss ( $G_R$ ) [15]. Pour la structure cubique, ils sont donnés par les équations suivantes [11] :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.8)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.9)$$

Pour une structure tétragonale des expressions analogues sont données par [11],[16] :

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (3.10)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (3.11)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (3.12)$$

$$G_R = 15 \left[ \frac{18B_V}{C} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

avec

$$C = C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 \quad (3.14)$$

Pour une structure orthorhombique, le module de Voigt ( $B_V$ ) et le module de cisaillement ( $G_V$ ) sont donnés par [11] :

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad G_V = \frac{1}{15}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})], \quad (3.15)$$

Les modules de Reuss de compression  $B_R$  et le module de cisaillement  $G_R$  sont exprimés par les formules :

$$B_R = \Delta[C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + 22(C_{33}2C_{13} - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) +$$

$$-C_{13}(2C_{12} - C_{13} + C_{23}(2C_{13} - C_{23}))^{-1} \quad (3.16)$$

$$G_R = 15\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(2C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(\frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}})]\}^{-1} \quad (3.17)$$

avec

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (3.18)$$

Hill [17] a proposé que les modules effectifs (B) et de cisaillement (G) soient les valeurs arithmétiques moyennes des Voigt et Reuss :

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad et \quad G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.19)$$

Le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson peuvent être déterminés comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad et \quad \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.20)$$

En utilisant les relations ci-dessus pour les phases cubique, tétragonale et orthorhombique ; Le module de cisaillement, module de Young, coefficient de Poisson et le rapport  $B/G$  pour les composés  $Cs_2TiBr_{(6-x)}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) sont calculés à pression et température nulles. Les résultats obtenus sont rapporté dans le tableau 5. Les valeurs de  $B$ ,  $G$  et  $E$  diminuent en passant de  $Cs_2TiBr_6$  à  $Cs_2TiI_6$ . De plus, la valeur de B est presque deux fois plus élevée que la valeur de G pour chaque composé indiquant qu'ils sont plus résistants à la compression qu'au cisaillement. Le module de Young, qui est défini comme le rapport de la contrainte et de la déformation, est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. La valeur du coefficient de Poisson est faible ( $\sigma = 0.1$ ) pour les matériaux covalents, alors que pour les matériaux ioniques, une valeur typique est de 0.25 [18]. Par conséquent, nos composés étudiés sont ioniques. D'après le critère de Pugh [19] un matériau est fragile (ductile) si le rapport  $B/G$  est inférieur (élevé) que 1.75 [20]. Par conséquent, nos résultats calculés de  $B/G$ , qui sont supérieurs à 1.75 indiquent que ces composés sont ductiles. Cette nature est cohérente avec la valeur du coefficient de Poisson, qui

TABLE 3.6 – valeurs calculés des modules de compression , modules de cisaillement (de Voigt  $B_V$  de Reuss  $B_R$  et  $B$  moyenne), module de Young (GPa), le rapport B/G et module de poisson pour les composés  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ).

|                 | $B_V$ | $B_R$ | $B$   | $G_V$ | $G_R$ | $G$   | $E$   | $B/G$ | $\sigma$ |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| $Cs_2TiBr_6$    | -     | -     | 24.43 | 12.5  | 12.35 | 12.43 | 31.88 | 1.97  | 0.28     |
| $Cs_2TiBr_4I_2$ | 22.48 | 22.48 | 22.48 | 11.39 | 11.37 | 11.38 | 29.21 | 1.97  | 0.28     |
| $Cs_2TiBr_2I_4$ | 18.58 | 20.76 | 19.67 | 9.01  | 10.31 | 9.66  | 24.90 | 2.03  | 0.28     |
| $Cs_2TiI_6$     | -     | -     | 18.98 | 8.82  | 8.87  | 8.92  | 23.02 | 2.14  | 0.3      |

est supérieur à 0,26 comme indiqué dans la référence [21].

### 3.3.3 Anisotropie

L'une des propriétés les plus importantes des solides cristallins est l'anisotropie élastique qui peut-être quantifiée par les constantes élastiques calculées. Le facteur d'anisotropie de cisaillement qui est défini pour les cristaux cubiques par [22],[8] :

$$A = \frac{(2C_{44})}{(C_{11} - C_{12})} \quad (3.21)$$

qui est le rapport entre le module cisaillement pour les plans (001) suivant la direction [100] ( $G_{001} = C_{44}$ ) et celui des plans (110) suivant la direction [110]

$$(G_{110} = \frac{1}{2(C_{11}-C_{12})})$$

La valeur de A est égale à un pour un cristal isotrope. L'amplitude de l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. A partir des valeurs A calculées qui sont 1.25 et 1.24 pour  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiI_6$  respectivement, A est supérieur à 1 pour les deux composés cubiques, ce qui signifie qu'ils se cisailent plus facilement sur les plans (110) que sur les (001).

Pour la structure tétragonale, le facteur d'anisotropie de cisaillement est [23] :

$$A_1 = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.22)$$

et

$$A_2 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (3.23)$$

A partir des  $C_{ij}$  calculées, nous avons trouvé que  $A_1$  et  $A_2$  sont égal à 0.88 et 1.27 respectivement. Selon ces valeurs,  $Cs_2TiBr_4I_2$  est caractérisé par une anisotropie de cisaillement. La phase orthorhombique est caractérisés par trois facteurs d'anisotropie de cisaillement [24] :

$A_1$  qui est le facteur d'anisotropie de cisaillement pour les plans (100) entre les directions [010] et [011] qui est donné par :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - C_{13}} \quad (3.24)$$

Le facteur  $A_2$  pour les plans (010) entre les directions [101] et [001] est :

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (3.25)$$

et pour les plans (001) entre les directions [010] et [110] on a :

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{23}} \quad (3.26)$$

Les valeurs prédites de  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont respectivement égales à 0.93 1.00 et 0.93. Ceci montre que pour l'anisotropie élastique pour le composé  $Cs_2TiBr_2I_4$  suivant les plans  $G_{(100)}$ ,  $G_{(010)}$  et  $G_{(001)}$  est similaire.

### 3.4 Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique.

En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons des outils complé-

mentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes. Le calcul de la répartition des densités d'états électroniques totales (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité d'énergie.

### 3.4.1 Structure de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation, c'est à dire le calcul, des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La structure de bandes des composés  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) sont calculées le long des directions et des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Le niveau de Fermi  $E_F$  est représenté par une ligne pointillée horizontale mise à zéro. Les structures de bandes calculées sont données dans les figures 3.11 pour  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  et 3.12 pour  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables avec les densités d'états totales. Pour les phases cubiques nos résultats montrent que  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_6$  ont des gaps indirects de 5. et 0.868 eV respectivement. Pour  $C_2TiBr_4I_2$  dans sa structure tétragonale, on constate que le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se produit au point M et la valeur du gap est de 1.138 eV. Pour  $C_2TiBr_2I_4$ . Par contre pour  $C_2TiBr_4I_2$  le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction apparaissent au  $\Gamma$  avec un gap de 0.914 eV. Les bandes de valence sont due en majorité aux états p avec une petite contribution des états d (voir figures 3.13 et 3.14 qui montrent les états partielles) . Les états  $d$  ont aussi une contribution dans les bandes de conduction qui constituent les états finaux pour les transitions optiques (voir figures 3.15 et

3.16 qui montrent les états  $d$  des composés étudiés).

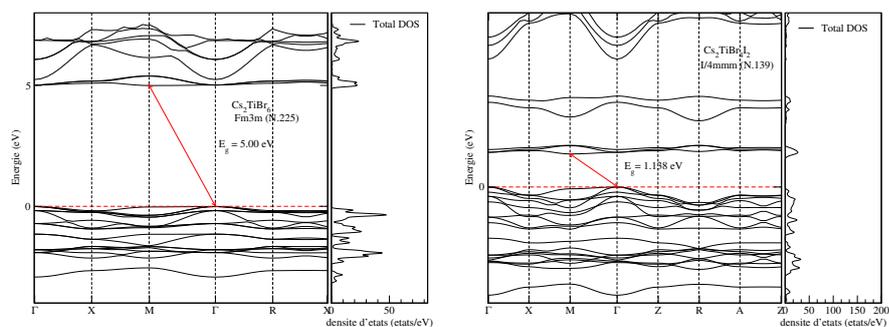


FIGURE 3.11 – Structures de bandes électroniques des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables .

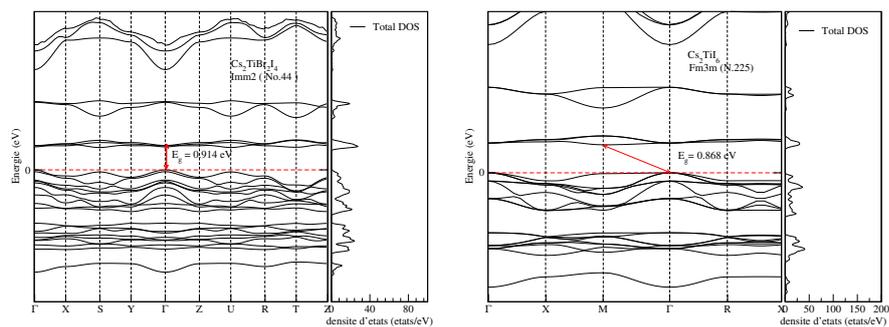


FIGURE 3.12 – Structures de bandes électroniques des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables .

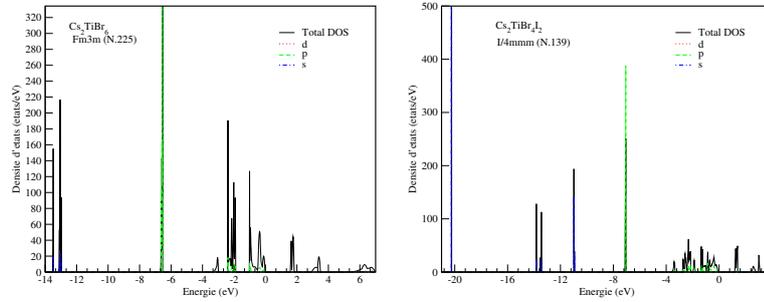


FIGURE 3.13 – Densité d'états totale des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables .

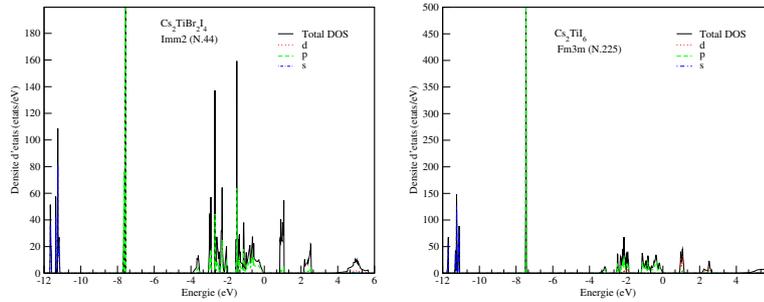


FIGURE 3.14 – Densité d'états totale des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables .

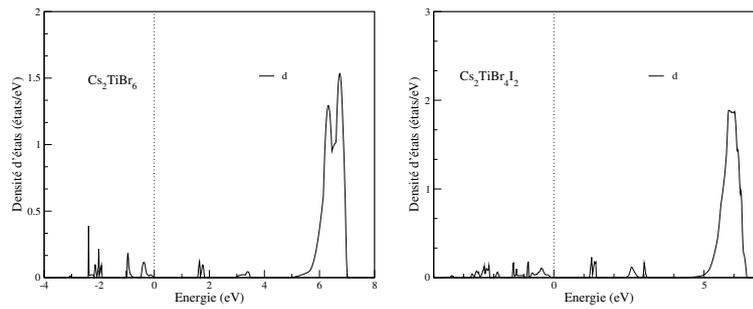
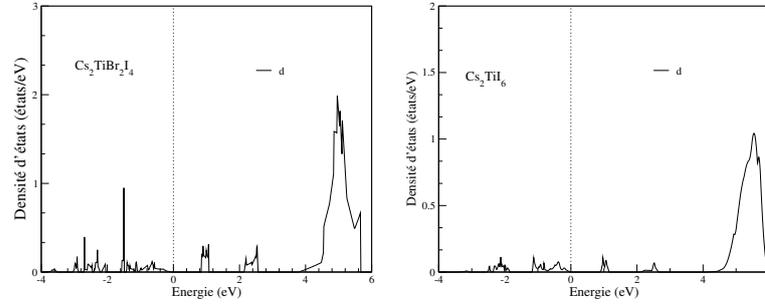


FIGURE 3.15 – Densité d'états des états  $d$  des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables .


 FIGURE 3.16 – Densité d'états des états  $d$  des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables .

### 3.5 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques linéaires dans les solides sont décrites par le tenseur diélectrique, la contribution interbande à la partie imaginaire de ses éléments est calculée en sommant les transitions des états inoccupés dans la  $BZ$ , pondérés avec les éléments de matrice du moment dipolaire comme indiqué dans les références [25, 26, 27] :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+e_{\alpha q}} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+e_{\beta q}} | u_{vk} \rangle^* \quad (3.27)$$

où  $\omega_k$  est la distribution de Fermi pour le  $k$ ème état,  $\mathbf{e}_{\alpha}$  sont des vecteurs unitaires pour les directions cartésiennes et  $u_{nk}$  sont définies par  $|\psi_{nk}\rangle = e^{ikr} |u_{nk}\rangle$

La partie réelle des éléments du tenseur diélectrique est donnée par la transformation de Kramers-Kronig [28] :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.28)$$

où  $P$  désigne la partie principale de l'intégrale. La partie réelle ( $n(\omega)$ ) et la partie imaginaire ( $k(\omega)$ ) de l'indice de réfraction complexe  $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  sont données par :

$$n(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

$$k(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

et le coefficient d'absorption est donné par

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left( \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right)^{1/2} = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (3.31)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation.

Une autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice de réfraction, c'est le coefficient de réflexion  $R$ . Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante [28] :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 - k^2} \quad (3.32)$$

Où  $N$  : est l'indice de réfraction complexe.  $n$  : l'indice de réfraction.  $k$  : est le coefficient d'extinction. Pour  $k = 0$ ,  $n$  est réel, le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (3.33)$$

Les composés à symétrie cubique sont isotropiques et ils ont une seule composante non nulle du tenseur diélectrique, les composés tétragonale ont deux par contre ceux orthorhombique ont trois s non nulles du tenseur diélectrique. Ces composés correspondent à un champ électrique

perpendiculaire et parallèle à l'axe  $z$  ( $\epsilon^{xx}$ ,  $\epsilon^{yy}$  and  $\epsilon^{zz}$ ) .

Les parties imaginaires calculées pour  $Cs_2TiB_{6-x}I_x$  sont illustrées les figures 3.17 et 3.18. Il ressort clairement de cette figure qu'il existe une anisotropie entre les trois spectres correspondant aux différentes polarisations pour  $Cs_2TiB_4I_2$  et  $Cs_2TiB_2I_4$ . Pour les composés cubiques les spectres ont une allure similaire, sauf que les hauteurs et les positions des pics sont différentes et cela est due aux différentes structures de bandes.

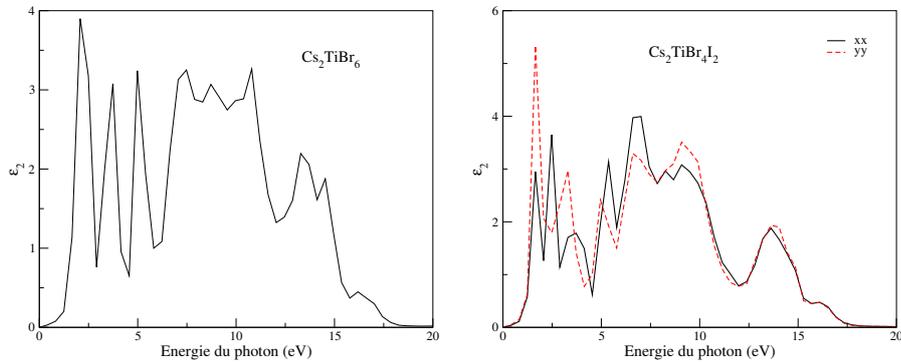


FIGURE 3.17 – La partie imaginaire,  $\epsilon_2$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables .

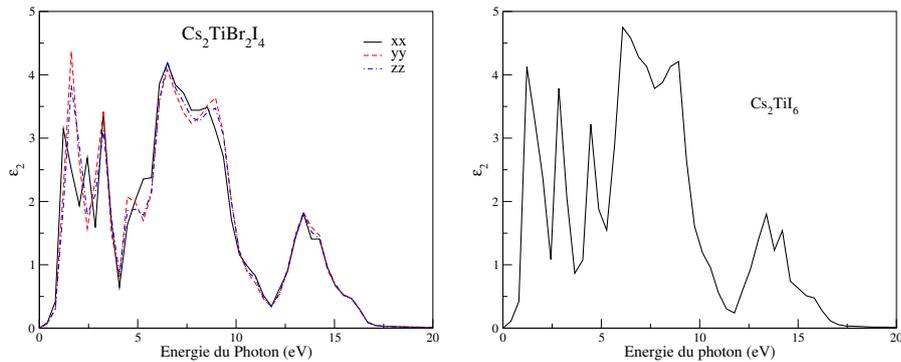


FIGURE 3.18 – La partie imaginaire,  $\epsilon_2$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables .

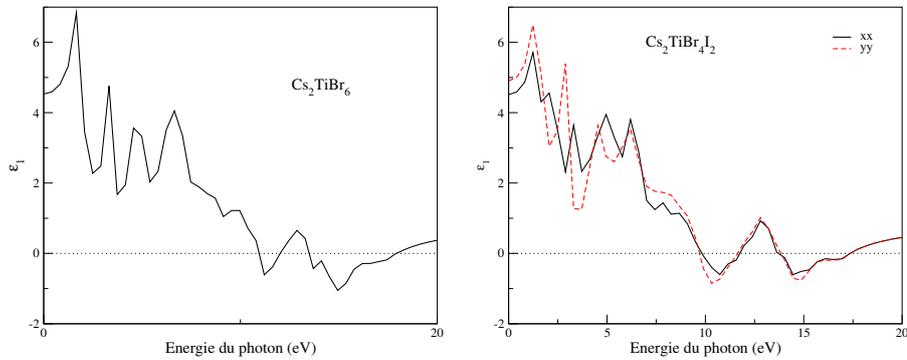


FIGURE 3.19 – La partie réelle,  $\epsilon_1$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables .

Les parties réelles de la fonction diélectrique,  $\epsilon^1$ , qui caractérise la dispersion du rayonnement incident lorsqu’il traverse un milieu, sont représentés dans les figures 3.19 et 3.20. Les caractéristiques de  $\epsilon^1$  dans les différentes polarisations et pour les composés étudiés sont une augmentation dans la région visible atteignant un maximum, puis une forte baisse avec des taux différents pour différents composés après elle devient négative, et le matériau se comporte comme un métal, indiquant le reflet de rayonnement incident.

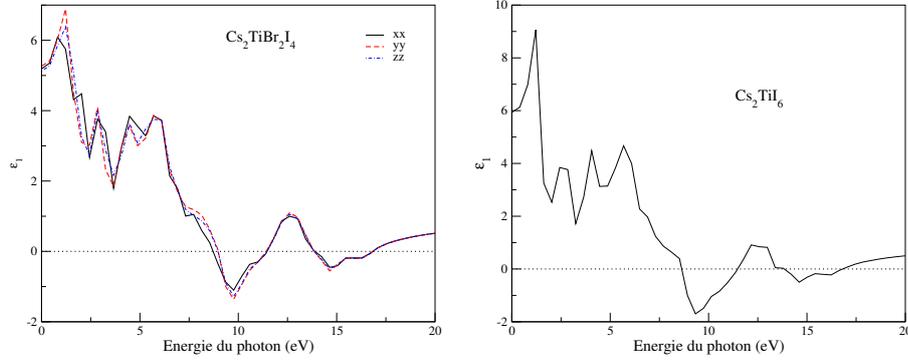


FIGURE 3.20 – La partie réelle,  $\epsilon_1$ , des éléments du tenseur diélectrique des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables .

Les résultats calculés de l'absorption, de la réflectivité, de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont montrés dans les figures 3.21-3.28. Le maximum de l'absorption apparait dans la région UV. A basse énergie les coefficients d'absorption augmentent avec le même taux pour  $Cs_2TiBr_4I_2$  (structure tétragonale ;  $yy = zz$ ) par contre  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$  ont des valeurs différentes lorsque l'énergie des photons dépassent 15 eV. La valeur maximale de  $\alpha_{yy}$  est la plus grande, par contre celle de  $\alpha_{xx}$  est la plus faible. En ce qui concerne la réflectivité, qui représente une autre façon d'évaluer comment l'énergie électromagnétique est prise lors de l'interaction avec un matériau.  $Cs_2TiI_6$  a la plus grande valeur de 30 %. Pour  $Cs_2TiBr_4I_2$  (structure tétragonale ;  $yy = zz$ ) et  $Cs_2TiBr_2I_4$  la plus grande valeur est selon la direction y. Ces résultats sont consistents avec l'absorption. Les valeurs de l'indice de réfraction,  $n$ , qui est un autre paramètre optique en plus de  $\epsilon_1$  qui indique comment l'énergie électromagnétique est dispersée lorsqu'elle pénètre dans le cristal, à énergie nulle les valeurs de  $n$  sont : pour  $Cs_2TiBr_6$   $n = 2.13$ , pour  $Cs_2TiBr_4I_2$  (tétragonale  $n_{yy} = n_{zz}$ )  $n_{xx} = 2.12$  et  $n_{yy} = 2.17$  et pour  $Cs_2TiBr_2I_4$   $n_{xx} = 2.29$ ,  $n_{yy} = 2.31$  et  $n_{zz} = 2.28$  et pour  $Cs_2TiI_6$   $n = 2.44$ .

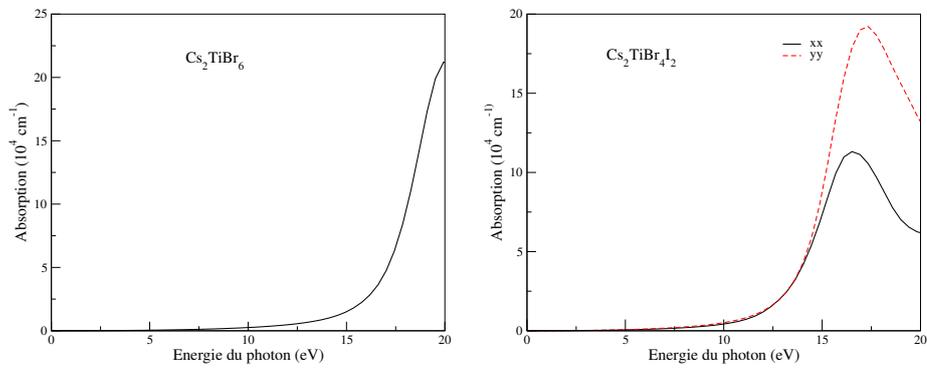


FIGURE 3.21 – L'absorption,  $\alpha$ , des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables.

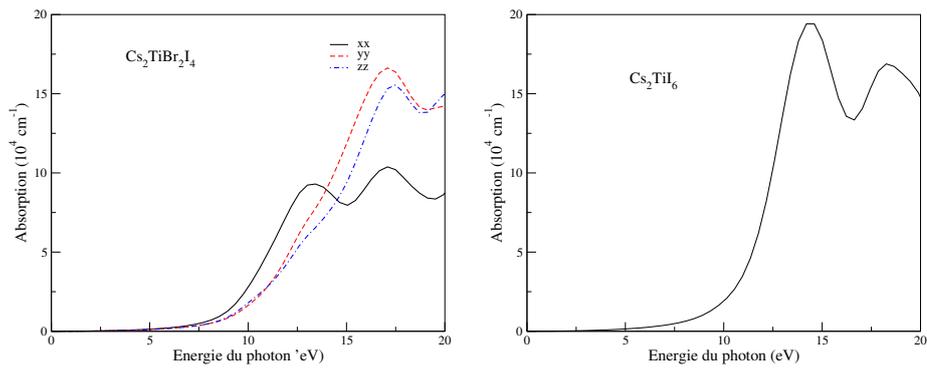
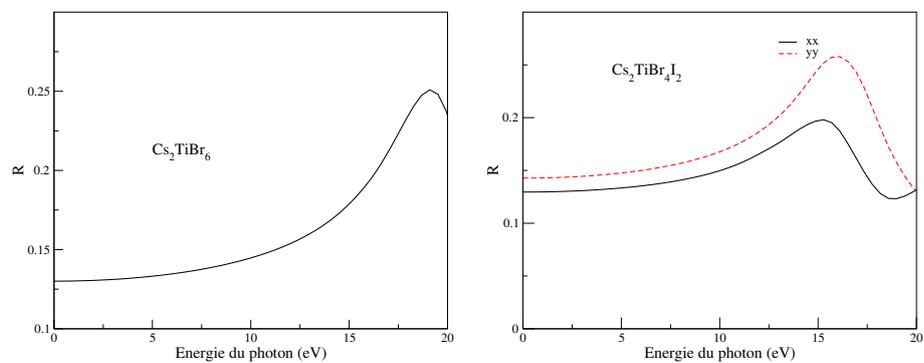
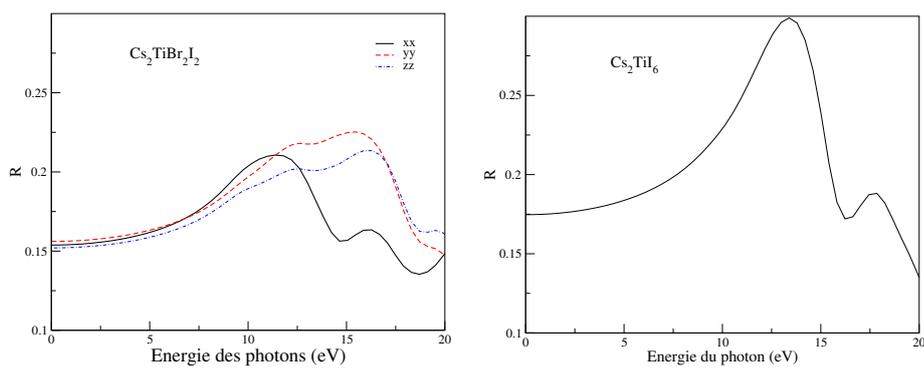


FIGURE 3.22 – L'absorption,  $\alpha$ , des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables.

FIGURE 3.23 – Coefficient de réflexion  $R$ , des composés  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  dans leurs phases stables.FIGURE 3.24 – Coefficient de réflexion  $R$ , des composés  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  dans leurs phases stables.

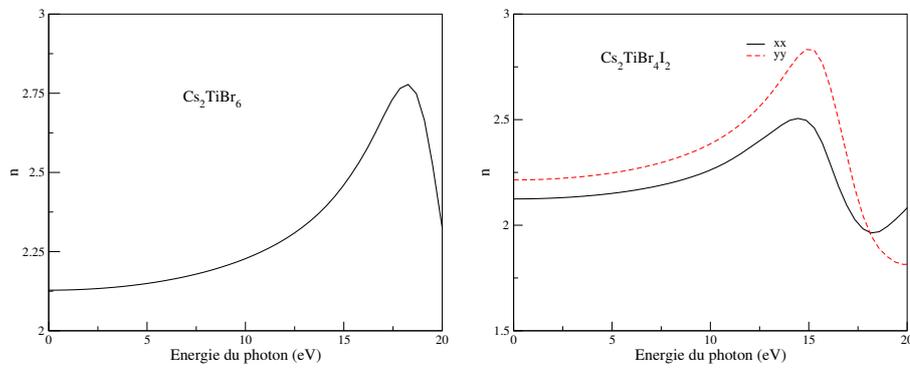


FIGURE 3.25 – L'indice de réfraction,  $n$ , des composés  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  dans leurs phases stables.

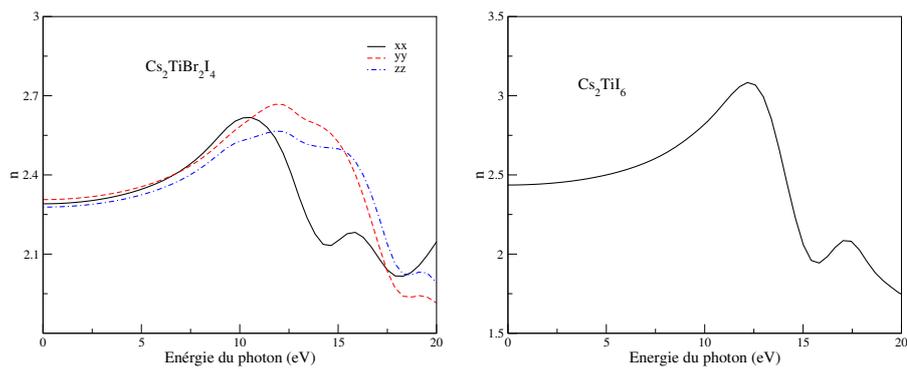


FIGURE 3.26 – L'indice de réfraction,  $n$ , des composés  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  dans leurs phases stables.

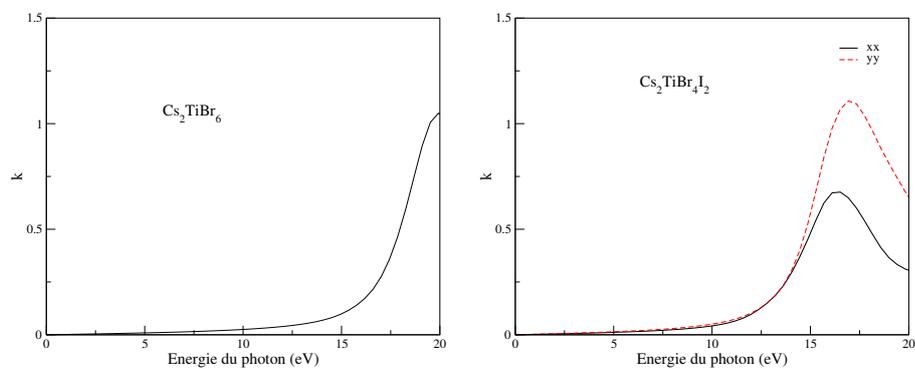


FIGURE 3.27 – L'indice d'extinction,  $k$  des composés  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans leurs phases stables.

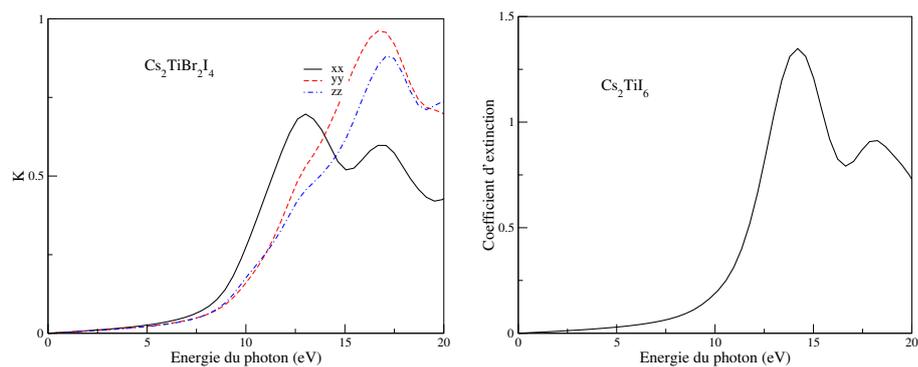


FIGURE 3.28 – L'indice d'extinction,  $k$  des composés  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$  dans leurs phases stables.

### 3.6 Propriétés vibrationnelles

La stabilité structurelle d'un matériau peut être examinée en évaluant la dynamique du réseau. Il existe deux modes possibles de vibrations des atomes dans le cristal à savoir longitudinal et transversal. En cas de mode longitudinal, le déplacement des atomes de leur position d'équilibre coïncide avec la direction de propagation de l'onde, tandis qu'en mode transversal, les atomes se déplacent perpendiculairement à la propagation de l'onde. Pour un atome par unité de cellule, les courbes de dispersion des phonons ne sont représentées que par des branches acoustiques. Cependant, si nous avons plus d'un atome dans la cellule unitaire, des branches optiques apparaîtront en plus. La différence entre les branches acoustiques et optiques se pose en raison du plus grand nombre d'options de vibrations pour les atomes dans la maille élémentaire. Par exemple, les atomes A et B de la cellule diatomique peuvent se déplacer ensemble en phase (branche acoustique) ou en opposition de phase (branche optique). Généralement, pour un cristal qui contient N atomes par unité de cellule, il y aura 3 branches acoustiques (1 longitudinale et 2 transversale) et 3N-3 branches optiques (N-1 longitudinale et 2N-2 transversale). A cet égard, nous avons calculé les spectres de dispersion des phonons de  $Cs_2TiBr_{(6-x)}I_x$  dans leurs phases stables ; cubique pour  $Cs_2TiBr_6$  et  $Cs_2TiBr_6$ , phase tétragonal centré ( $I4/mmm$ ) pour  $Cs_2TiBr_4I_2$  et phase orthorhombique centré ( $Imm2$ ) pour  $Cs_2TiBr_2I_4$  en utilisant PHONOPY [29]. Les spectres des phonons calculés sont montrés dans les figures 3.29-3.32 avec les densités d'états totales et partielles.

Pour la structure cubique et tétragonale, aucune fréquence imaginaire à aucun vecteur d'onde n'est trouvée. Cependant, la petite branche imaginaire entre les points  $\Gamma$  et  $R$  pour la structure orthorhombique du  $Cs_2TiBr_2I_4$ , est une erreur de calcul due à la taille limitée de la supercellule utilisée dans le calcul des phonons tels que rapportés dans [30]. Par conséquent, toutes les structures sont dynamiquement stables. Les valeurs maximales des fréquences de phonons pour les branches optiques diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'iode.

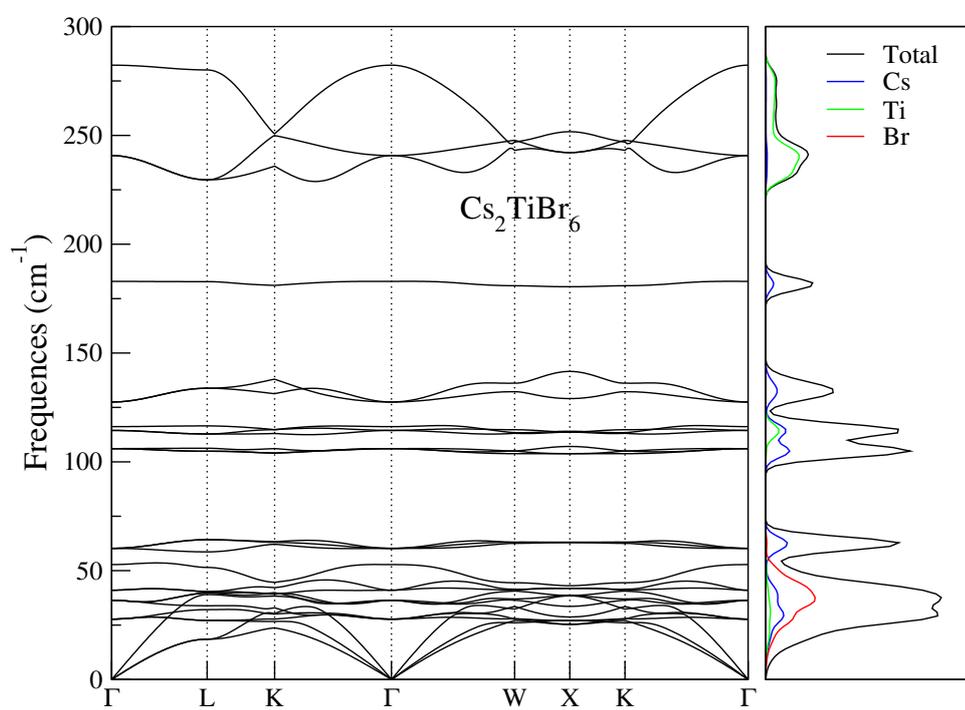


FIGURE 3.29 – Courbe de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  dans la phase  $Fm\bar{3}m$ .

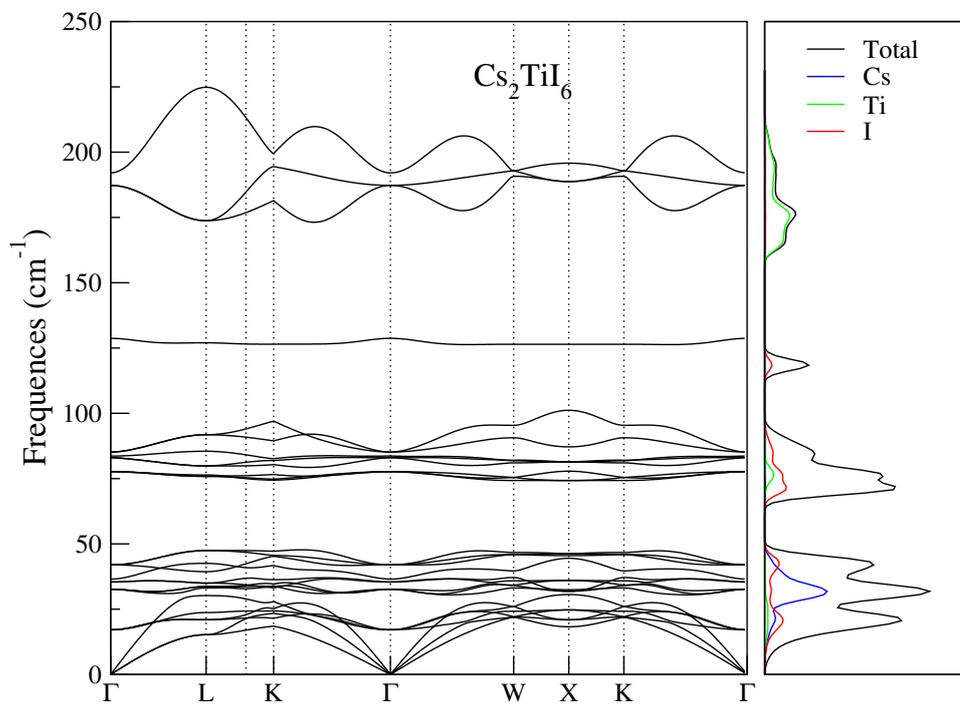


FIGURE 3.30 – Courbe de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  dans la phase  $Fm\bar{3}m$ .

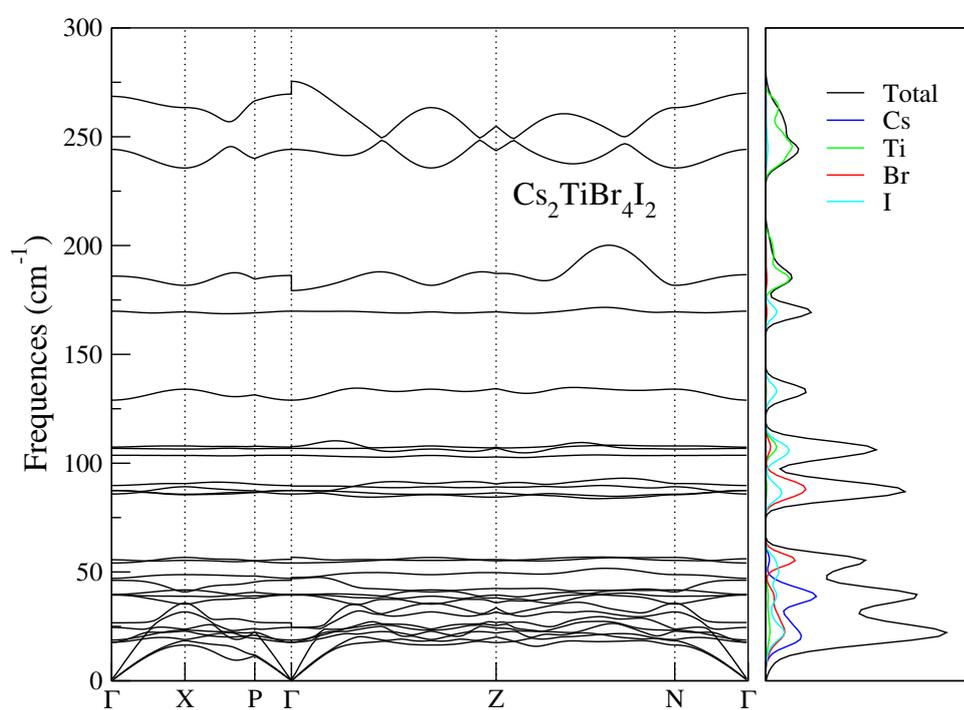


FIGURE 3.31 – Courbes de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  dans la phase  $I4/mmm$ .

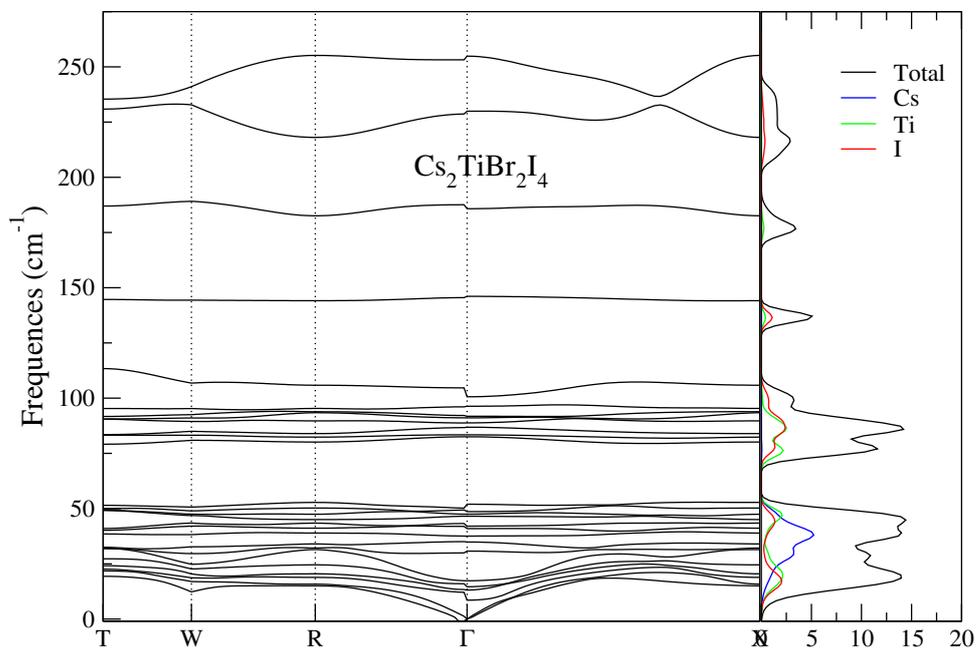


FIGURE 3.32 – Courbe de dispersion des phonons calculés et densité d'états (DOS) pour  $Cs_2TiBr_2I_4$  dans la phase  $Imm2$ .

### 3.7 Propriétés thermiques

Pour étudier les propriétés thermiques des composés étudiés, le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs2 [31] est utilisé. Ce modèle qui prend moins de temps, est pratique pour donner diverses propriétés thermodynamiques après avoir entré la valeur calculée l'énergie et le volume correspondant.

Les grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique, la conductivité thermique et la l'expansion thermique sont des caractéristiques fondamentales des matériaux qui donnent un aperçu de l'utilité de leurs diverses applications. Dans cette approche, la fonction de Gibbs hors équilibre  $G(V; P; T)$  est définie comme suit :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + F_{vib}(\theta(V); T), \quad (3.34)$$

où  $E(V)$  représente l'énergie totale par maille unitaire,  $P$  représente la pression extérieure,  $V$  est le volume de la cellule,  $F_{vib}$  est la contribution à l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz du réseau, qui peut être formulée en utilisant le modèle de Debye de la densité analytique comme suit [32] :

$$F_{vib}(\Theta(V); T) = nk_B T \left[ \frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (3.35)$$

avec  $n$  nombre d'atome par maille unitaire et  $D(y)$  c'est l'intégrale de Debye exprimé par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.36)$$

avec

$$x = \frac{h\omega}{k_B T}$$

Pour un solide isotropique, la température de Debye est exprimée par [32] :

$$\Theta = \frac{h}{k_B} [6\pi V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{B_s/M} \quad (3.37)$$

où  $M$  est la masse molaire par cellule unitaire,  $\sigma$  est le coefficient de Poisson et  $B_s$  est le module

de masse adiabatique. Le module de masse adiabatique est approximé par le module statique :

$$B_s = B = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2}, \quad (3.38)$$

où  $E(V)$  est l'énergie totale.  $f(\sigma)$  est donné dans les Références [33, 34] .

Le volume d'équilibre  $V(T, P)$  est obtenu à partir de la relation [32] :

$$\left( \frac{\partial G^*(V; T, p)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (3.39)$$

Ensuite, le module de compression isotherme  $B_T$ , la capacité thermique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par :

$$B_T = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; T, p)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (3.40)$$

$$C_V = 3nk_B \left[ 4D \frac{(\Theta)}{T} - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (3.41)$$

$$\alpha = \frac{C_V}{B_T V} \quad (3.42)$$

$\gamma$  étant le paramètre de Gruneisen définie par :

$$\gamma = - \frac{d \ln(V)}{d \ln T} \quad (3.43)$$

La capacité calorifique  $C_P$  peut être déduite facilement de la relation suivante :

$$C_P = C_V (1 + \alpha \cdot \gamma \cdot T) \quad (3.44)$$

La figure 3.33 représente le coefficient de dilatation thermique,  $\alpha$ , en fonction de la température pour différentes pressions pour les composés étudiés  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) dans

leurs phases stables, c'est-à-dire à des pressions inférieures à la première pression de transition (voir Figures : 3.5 - 3.8) . On peut remarquer que  $\alpha$  , augmente avec l'augmentation de la température conduisant à une augmentation modérée de volume avec la température, ce qui est dû à la dilatation du matériau. Pour une température donnée,  $\alpha$  diminue à mesure que la pression augmente, indiquant que le volume diminue avec pression.

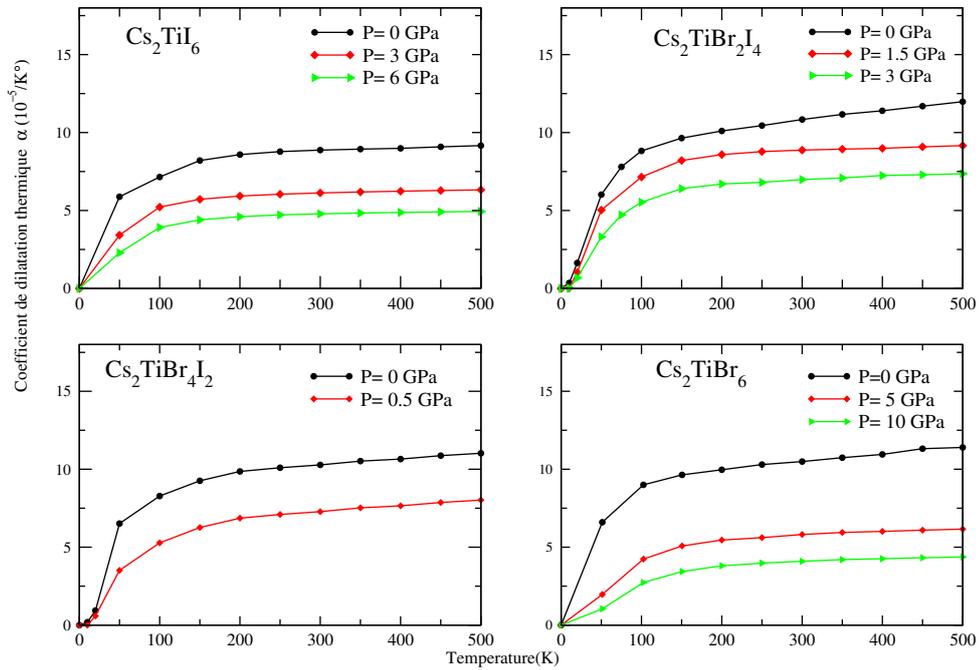


FIGURE 3.33 – Variation de la dilatation thermique en fonction de température pour différentes pressions pour  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) .

Par conséquent, le module de compression diminue avec la température et augmente avec la pression comme le montre la figure 3.34.

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre thermique fondamental des solides qui est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Il est utilisé pour distinguer les régions à haute et basse température pour un solide. Tous les modes sont censés avoir une énergie  $K_B T$  si  $T > \Theta_D$  ;

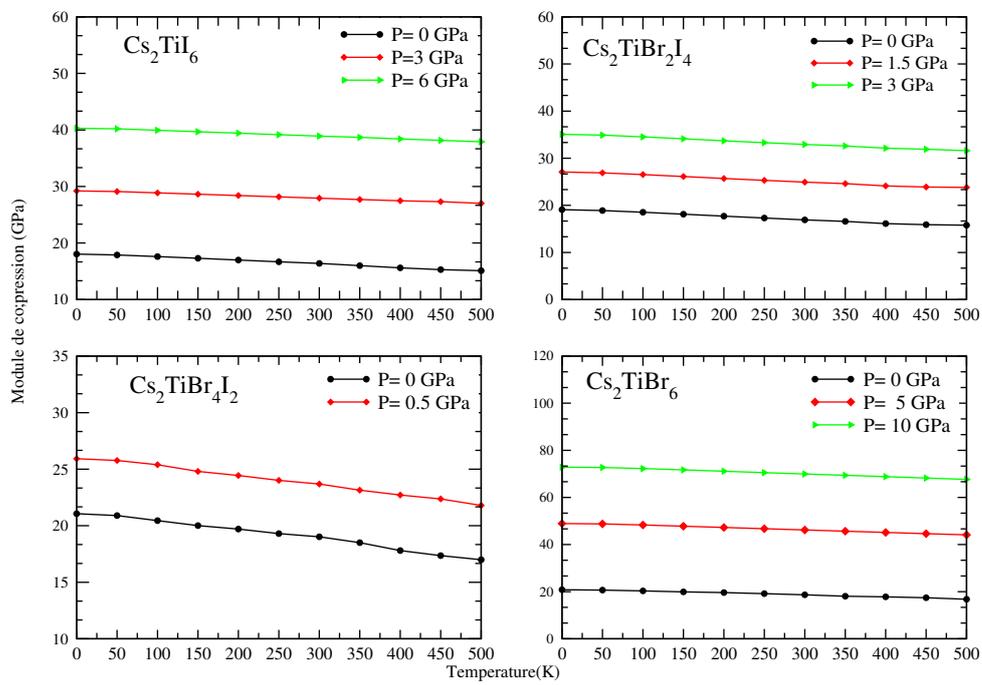


FIGURE 3.34 – Variation du module de compression B en fonction de temperature pour différentes pressions pour  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ).

et si  $T < \theta_D$  ; on s'attend que les modes à haute fréquence sont geler [35]. A basse température l'excitation vibrationnelle produit uniquement des modes acoustiques. Par conséquent, à basse température, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir des mesures de chaleur spécifique. La variation de  $\theta_D$  avec la température et la pression est illustrée dans la figure 3.35.

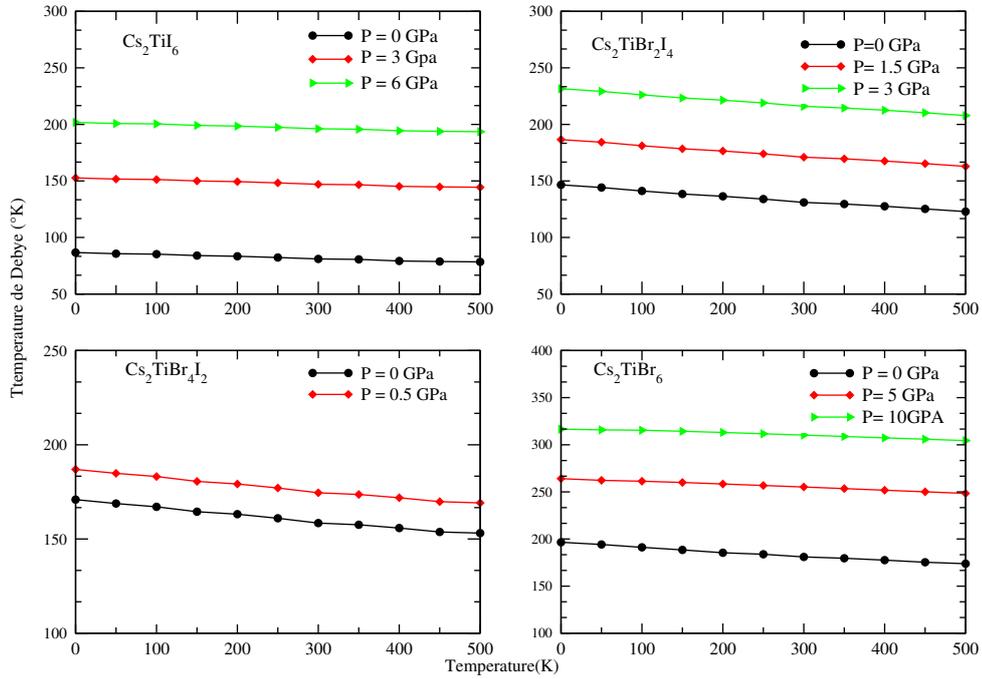


FIGURE 3.35 – Variation de la température de Debye avec la température pour différentes pressions pour  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ). .

Nous avons également calculé la température de Debye en utilisant l'expression simple [36] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4} \left( \frac{N_A}{M} \right) \right]^{(1/3)} v_m, \quad (3.45)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $k$  la constante de Boltzmann,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $\rho$  la densité,  $M$  la masse molaire et  $n$  est le nombre d'atomes dans la molécule.

La vitesse moyenne du son  $v_m$  est donnée par :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (3.46)$$

où  $v_l$  et  $v_t$  sont les valeurs longitudinale et transversale de la vitesse du son, respectivement, qui est donnée par :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (3.47)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (3.48)$$

où  $B$  et  $G$  sont respectivement le module de compression et le module de cisaillement polycristallins calculés.

Les valeurs obtenues par cette expression sont données entre parenthèses à P=0 GPa et T=0 K ; les valeurs de  $\theta_D$  sont 196,58 (168,37), 170,90 (162,40), 146,58 (147,5) et 86,67 K (70,56 K) pour  $Cs_2TiBr_6$ ,  $Cs_2TiBr_4I_2$ ,  $Cs_2TiBr_2I_4$  et  $Cs_2TiI_6$ , respectivement.

$\theta_D$  augmente remarquablement avec la pression et diminue avec la température. Il convient d'ajouter que  $\theta_D$  diminue avec l'augmentation de la concentration d'iode. Sachant que la température de Debye est proportionnelle au module de compression, le matériau dur possède une température de Debye élevée et nos résultats de  $\theta_D$  sont cohérentes avec ceux rapportés sur la figure 3.35 pour le module de compression. La variation de la chaleur spécifique à volume constant,  $C_V$ , pour différentes pressions est présentée dans la figure 3.36. Pour les composés  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ .  $C_V$  augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation pression. A haute température elle approche la limite de Dulong-Petit 27R ( 224,49177 J  $mol^{-1}K^{-1}$ ), où R est la constante des gaz parfaits (R = 8,31451 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). A P = 0 GPa et T= 300 K les valeurs de  $C_V$  sont :

219,17, 220,04, 220,34 et 221,44 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> pour  $Cs_2TiBr_6$ ,  $Cs_2TiBr_4I_2$ ,  $Cs_2TiBr_2I_4$  et

$Cs_2TiI_6$ , respectivement, qui sont presque les mêmes.

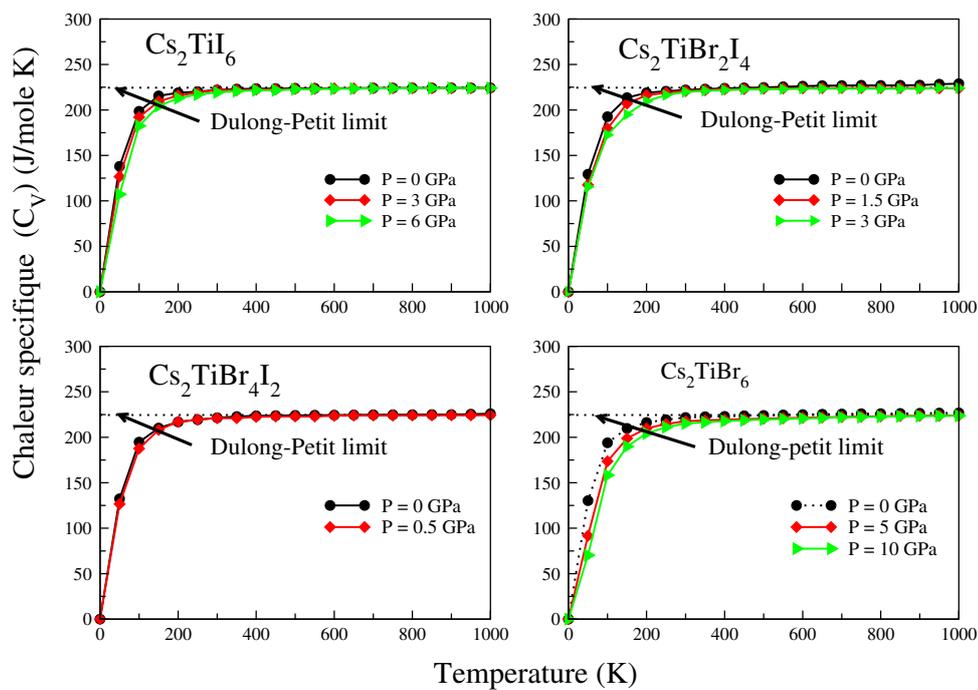


FIGURE 3.36 – Variation de la chaleur spécifique  $C_v$  avec la température pour différentes pressions pour  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ).

### 3.8 Conclusion

Au cours de ce travail nous avons effectué des calculs de premiers principes des composés à base de titane afin d'étudier les différentes propriétés physiques de leurs pérovskites dérivés. Les matériaux étudiés sont déduits par la substitution des atomes de brome par l'iode. Nos résultats indiquent que par cette substitution on peut aboutir à une phase stable pour le composé  $Cs_2TiBr_2I_4$  qui est orthorhombique centré de type Imm2 de groupe d'espace N°44. Une phase stable pour le composé  $Cs_2TiBr_4I_2$  dans la structure tétragonale I4mmm de groupe d'espace N°139 est bien étudiée. les composés  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  présentent tous une transition de phase sous l'effet de la pression hydrostatique. Les composés à base de métal de transition Ti étudiés dans ce travail sont tous des semiconducteurs dont les propriétés électroniques sont déterminés. De même, la variation de la capacité calorifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le module de compressibilité avec la température pour différentes valeurs de pression sont prédits. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et peuvent donner des prévisions fiables où les données manquent.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [3] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, no. 9, p. 244, 1944.
- [4] G. Wang, D. Wang, and X. Shi, "Electronic structure and optical properties of  $\text{Cs}_2\text{AX}_2\text{X}'_4$  ( $\text{A} = \text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{X, X}' = \text{Cl, Br, I}$ )," *Aip Advances*, vol. 5, no. 12, p. 127224, 2015.
- [5] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations : phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties," *Inorganic chemistry*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, 2013.
- [6] M.-G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, H. F. Garces, J. Dai, L. Ma, N. P. Padture, and X. C. Zeng, "Earth-abundant nontoxic titanium (iv)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgaps for photovoltaic applications," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 297–304, 2018.
- [7] H. Yan, Y. Li, X. Li, B. Wang, and M. Li, "Hot carrier relaxation in  $\text{Cs}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Br}_{6-y}$  ( $y = 0, 2$  and  $6$ ) by a time-domain ab initio study," *RSC Advances*, vol. 10, no. 2, pp. 958–964, 2020.
- [8] C. M. Kube, "Elastic anisotropy of crystals," *AIP Advances*, vol. 6, no. 9, p. 095209, 2016.
- [9] B. Karki, G. Ackland, and J. Crain, "Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 9, no. 41, p. 8579, 1997.

- [10] F. Mouhat and F.-X. Coudert, “Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems,” *Physical review B*, vol. 90, no. 22, p. 224104, 2014.
- [11] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, “Crystal structures and elastic properties of superhard ir n 2 and ir n 3 from first principles,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 5, p. 054115, 2007.
- [12] B. Rehmat, M. Rafiq, Y. Javed, Z. Irshad, N. Ahmed, and S. Mirza, “Elastic properties of perovskite-type hydrides libeh3 and nabeh3 for hydrogen storage,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 10 038–10 046, 2017.
- [13] A. Babayigit, D. D. Thanh, A. Ethirajan, J. Manca, M. Muller, H.-G. Boyen, and B. Conings, “Assessing the toxicity of pb-and sn-based perovskite solar cells in model organism danio rerio,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.
- [14] W. Voigt *et al.*, *Lehrbuch der kristallphysik*. Teubner Leipzig, 1928, vol. 962.
- [15] A. Reuss, “Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle.” *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929.
- [16] M. Reffas, A. Bouhemadou, K. Haddadi, S. Bin-Omran, and L. Louail, “Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the tetragonal ternary intermetallics xcu2si2 (x= ca, sr),” *The European Physical Journal B*, vol. 87, no. 12, pp. 1–16, 2014.
- [17] R. Hill, “The elastic behaviour of a crystalline aggregate,” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 5, p. 349, 1952.
- [18] V. Bannikov, I. Shein, and A. Ivanovskii, “Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite tathn3,” *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 89–91, 2007.
- [19] S. Pugh, “Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823–843, 1954.

- 
- [20] I. Shein and A. Ivanovskii, “Elastic properties of quaternary oxypnictides laofeas and laofep as basic phases for new 26–52 k superconducting materials from first principles,” *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 10, pp. 1099–1102, 2008.
- [21] J. Lewandowski\*, W. Wang, and A. Greer, “Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 85, no. 2, pp. 77–87, 2005.
- [22] S. Muslov, A. Lotkov, and S. Arutyunov, “Extrema of elastic properties of cubic crystals,” *Russian Physics Journal*, vol. 62, no. 8, pp. 1417–1427, 2019.
- [23] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, and J. Wieszorek, “Elastic constants of equiatomic l10-ordered fepd single crystals,” *Acta materialia*, vol. 54, no. 4, pp. 881–889, 2006.
- [24] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, “Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals : Application to tisi 2,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 9, pp. 4891–4904, 1998.
- [25] V. Fock, “Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1, pp. 126–148, 1930.
- [26] R. Chen, “First-principles study on electronic and optical properties of copper-based chalcogenide photovoltaic materials,” Ph.D. dissertation, KTH Royal Institute of Technology, 2017.
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational materials science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [28] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 4, p. 045112, 2006.
- [29] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1–5, 2015.

- [30] H. Moriwake, C. A. Fisher, A. Kuwabara, and D. Fu, “A first-principles study of the ferroelectric phase of  $\text{agnbo}_3$ ,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 9S1, p. 09LE02, 2012.
- [31] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2 : A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” *Computer Physics Communications*, vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, 2011.
- [32] M. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. Recio, and R. Franco, “Thermodynamical properties of solids from microscopic theory : applications to  $\text{mgf}_2$  and  $\text{al}_2\text{o}_3$ ,” *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 368, pp. 245–255, 1996.
- [33] E. Francisco, J. Recio, M. Blanco, A. M. Pendás, and A. Costales, “Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of  $\text{mgf}_2$ ,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 9, pp. 1595–1601, 1998.
- [34] E. Francisco, M. Blanco, and G. Sanjurjo, “Atomistic simulation of  $\text{sr f}_2$  polymorphs,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 9, p. 094107, 2001.
- [35] O. L. Anderson, “A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, no. 7, pp. 909–917, 1963.
- [36] Y.-J. Hao, X.-R. Chen, H.-L. Cui, and Y.-L. Bai, “First-principles calculations of elastic constants of  $\text{c-bn}$ ,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 382, no. 1-2, pp. 118–122, 2006.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

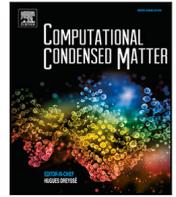
---

Récemment un progrès remarquable des performances des pérovskites aux halogénures hybrides c'est évolué ; ceci donne une grande importance à ces matériaux pour leur utilisation pratique dans l'application des cellules solaires. La présence d'un élément de transition contribue à l'amélioration du rendement et de l'efficacité des matériaux photovoltaïques suite à la présence des électrons de la couche *d*. Le dicésiumhexalotitanate  $Cs_2TiBr_6$  est un matériau semiconducteur synthétisé récemment. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la substitution des atome de Br par atome d'iode, ceci a permet d'aboutir de nouvelles phases dont leur stabilité est bien vérifiée. Nous avons effectué des calculs de premiers principes pour étudier les propriétés structurales, élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques du  $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$  ( $x = 0, 2, 4$  et  $6$ ) en utilisant la méthode du pseudo-potentiel combinée avec le modèle de Debye . Les transitions de phase structurales ont été prédit et les pressions de transition sont calculées. Les constantes élastiques obtenues indiquent que ces composés sont stables. Les modules élastiques polycristallins sont calculés et un comportement ductile est prédit. De même, les structures de bandes électroniques, les densités d'états ainsi que différentes fonction optiques sont calculées et analysées. Tous les composés considérés sont des semiconducteurs non magnétiques. A travers le modèle de Debye quasi-harmonique, la dépendance de dilatation thermique, module de compression, la température de Debye et la capacité calorifique en fonction de la température et la pression a été calculée avec succès et analysée en détail.

# LISTE DES PUBLICATIONS

---

- [1] H. Krarcha and B. Bennecer, “Theoretical study of the structural, elastic, vibrational and thermal properties of perovskite halides  $AB_2X_{6-x}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ),” *Computational Condensed Matter*, vol. 29, p. e00587, 2021.
- [2] H. Krarcha, A. Ferroudj, and S. Mesadia, “Enthalpies of formation of equiatomic binary hafnium transition metal compounds  $AB_2$  ( $B: Co; Ir; Os; Pt, Rh, Ru$ ),” in *Solid State Phenomena*, vol. 257. Trans Tech Publ, 2017, pp. 38–42.
- [3] H. Krarcha and B. Bennecer, Eds., *Investigation of structural, elastic, mechanic and thermodynamic properties of transition metal iodide perovskites ( $M=Hf, Pt$  and  $Pd$ )*. ICAMM 1st to 3th JULY 2019 Renne, France.



# Theoretical study of the structural, elastic, vibrational and thermal properties of perovskite halides $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$ ( $x = 0, 2, 4, 6$ )

H. Krarcha<sup>a,b,\*</sup>, B. Bennecer<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of science, University of Batna1, Batna 05000, Algeria

<sup>b</sup> Physics Laboratory at Guelma, Faculty of Mathematics, Computing and Material Sciences, University 8 Mai 1945 Guelma, P.O. Box 401 Guelma 24000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Perovskite  
Ab initio calculations  
Elastic properties  
Thermal properties

## ABSTRACT

The structural, elastic, vibrational and thermal properties of  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) are investigated via performing calculations with the plane-wave pseudo-potential method combined with the quasi-harmonic Debye model. The fully optimized structure was obtained by minimizing the total energy and forces. The calculated lattice constants for the studied compounds are in good agreement with available data in the literature. Our results show that under pressure the studied compounds exhibit structural phase transition. The calculated elastic constants indicate that the studied compounds are stable. From the computed single crystal elastic constants mechanical parameters such as anisotropy factors, shear modulus  $G$ , bulk modulus  $B$ , Young's modulus  $E$ , Pugh's modulus ratio, and Poisson's ratio are determined by using Voigt–Reuss–Hill average approximation. A ductile behavior is predicted for all materials. The phonon spectra are also computed along high symmetry lines. The variations of the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ), bulk modulus ( $B$ ), Debye temperature ( $\Theta$ ) and heat capacity at constant volume ( $C_v$ ) as a function of pressure and temperature were all obtained and analyzed in detail.

## 1. Introduction

A lot of interest has been given to halide perovskites due to their use in optoelectronic applications and mainly the photovoltaic cells. For the latter, most of the fabricated devices are based on inorganic–organic hybrid lead based perovskite materials which are endowed with high optical absorption and power conversion efficiency exceeding 20% nowadays [1–5]. Despite the attractive features and advances of these materials, the existence of toxic lead (Pb) in their chemical composition and their instability [6] are seen as the major disadvantages for their wide spread use. In order to overcome these problems, many groups have started searching for the replacement of Pb by other nontoxic elements [7–9]. With the diversity of structural and compositional perovskite family, the halides can form ordered double perovskite  $A_2B'B''X_6$  and vacancy ordered double perovskite structure  $A_2BX_6$  [10–12]. These  $A_2BX_6$  perovskites provide new opportunities for nontoxic and stable replacements of Pb and Sn ones.

The rubidium and cesium bromotitanates have been characterized by Kozhina and Korolk'ov [11], they showed that they crystallize in the cubic  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  structure type having the  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  space group (No 225) with six molecules in the unit cell.  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  thin films-based perovskite

solar cells (PSCs) have been prepared by Chen et al. [13] which show high power conversion efficiency up to 3.3%.

Recently, Ju et al. [14] have predicted using first principles calculations that several compounds of the halide perovskites  $A_2\text{TiX}_6$  ( $A = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{In}^+, \text{MA}^+$  (methylammonium), or  $\text{FA}^+$  (formamidinium);  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$ ) possess desired optical and electronic properties for use in PSCs. Furthermore, they have synthesized  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) and they found that their band gap can be tuned from 1.02 to 1.78 eV which seem to be useful for photovoltaic applications, but solar cells fabricated with  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  as optical layer has low performances.

Their structural and mechanical properties are still uncompleted to the best knowledge of the authors, there is no systematic reported research on the elastic, vibrational and thermal properties.

In this work, we report for the first time the elastic, the vibrational and the thermal properties of  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) obtained by employing the plane-wave pseudopotential method within the density functional theory. The thermodynamic quantities of interest such as thermal expansion, heat capacity, bulk modulus and Debye temperature are derived using the Debye quasi-harmonic approximation. The remainder of this paper is organized as follows: in Section 2 the details of the calculations are described. In Section 3 we present the obtained

\* Corresponding author at: Physics Laboratory at Guelma, Faculty of Mathematics, Computing and Material Sciences, University 8 Mai 1945 Guelma, P.O. Box 401 Guelma 24000, Algeria.

E-mail address: [bennecer.badis@univ-guelma.dz](mailto:bennecer.badis@univ-guelma.dz) (H. Krarcha).

<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00587>

Received 23 March 2021; Received in revised form 4 August 2021; Accepted 15 August 2021

Available online 26 August 2021

2352-2143/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

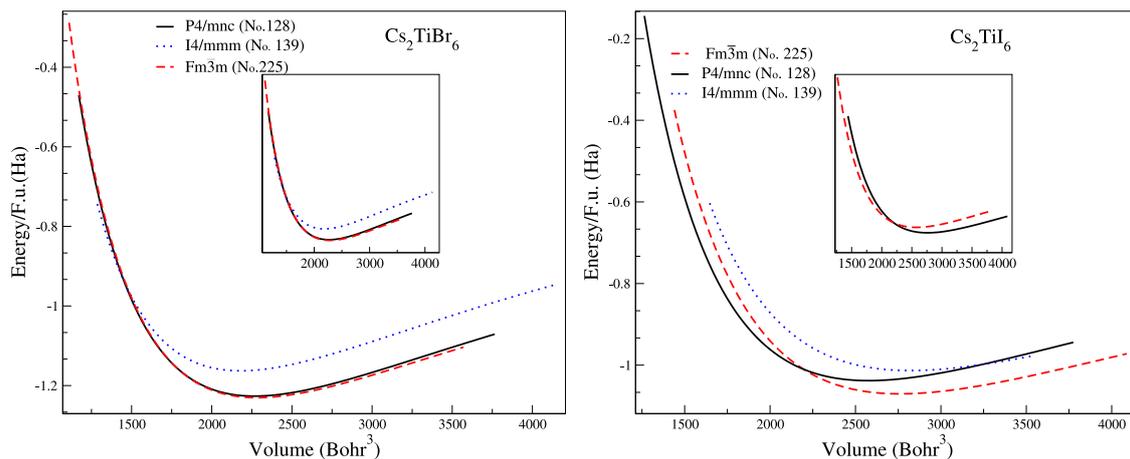


Fig. 1. Energy versus volume for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ .

results and discuss them. Finally, a summary of the results is given in Section 3.

## 2. Computational details

In this work, first-principles computations were performed using the Vienna ab initio simulation package (VASP) code [15–17]. The electron–ion interaction was considered in the form of the projector augmented wave (PAW) method [17,18] with plane wave up to energy of 400 eV for the cubic  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ , 280 eV for the tetragonal  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  and 380 for the orthorhombic  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ . We considered the following valence electron configurations for atoms  $5s^25p^66s^1$  for Cs,  $3p^64s^23d^2$  for Ti,  $4s^24p^5$  for Br and  $5s^25p^5$  for I. We used the Generalized Gradient Approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof [19] for evaluating the exchange–correlation potential. The Brillouin zone integration has been performed with  $16 \times 16 \times 16$  k-point mesh for all studied compounds following the technique of Monkhorst and Pack [20]. The k-point meshes and the values of the cutoff energy are chosen after the convergence tests have been performed. Structural optimization was carried until the force on each atom is less than  $0.01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ . The elastic constants are computed using the stress–strain relations [21].

The phonon spectra are calculated using the supercell approach as implemented in the phonopy package [22,23] using  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  and  $1 \times 2 \times 2$  supercell with 72 atoms for cubic, tetragonal and orthorhombic phases, respectively and the used k-point sampling meshes are:  $2 \times 2 \times 2$ ,  $3 \times 3 \times 2$  and  $1 \times 3 \times 3$  for the supercells of cubic  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ , the tetragonal  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  and the orthorhombic  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ , respectively. A precise evaluation of the thermodynamic and thermal properties can be done using the quasiharmonic approximation (QHA) [24,25] with a direct ab initio phonon spectrum and density of states calculation. However, this is a CPU consuming task for multicomponent compounds with large unit cells. A simple method is based on the Debye theory as implemented in the Gibbs2 code [26], the one used in this work.

## 3. Results

### 3.1. Structural properties

For the two compounds  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  the total energy in function of volume has been calculated for the three structures the cubic  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (No. 225) [10], the tetragonal primitive  $\text{P4}/\text{mnc}$  (No. 128) [27] and the tetragonal body centered  $\text{I4}/\text{mmm}$  (No. 139) [9] with the minimization of the forces to optimize the internal independent parameter. The atomic positions for these three structure in their

equilibrium volumes are reported in Table 1. The energy versus volume curves are shown in Fig. 1, in which the insets display those having a common tangent, indicating a possible phase transition. It is clear from this figure that at zero pressure the most stable phase is the cubic one, consistent with the experimental structure [14]. For this structure, the only free parameters are the lattice parameter  $a$  and  $z_{\text{Br,I}}$  [28].

The obtained values of the structural parameters (i.e., the lattice parameter,  $a$ , the bulk modulus,  $B$ , and its derivative with respect to pressure,  $B'$ ) from the fitting of the values of the energy as a function of volume with Vinet et al. equation of state [29] are displayed in Table 2, together with the available results in the literature. The values of  $z_{\text{Br}}$  and  $z_{\text{I}}$  are 0.229 and 0.2360, respectively. Our calculated lattice parameter is in good agreement with the experimental one, it differs by 0.18% for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  and 0.5% for  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ . For  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  the energy in function of volume is evaluated for three candidate structures the tetragonal body centered  $\text{I4}/\text{mmm}$  (No. 139) [9], the orthorhombic body centered  $\text{Imm}2$  (No. 44) [30] and the tetragonal primitive  $\text{P4}/\text{m}$  (No. 83), for the atomic positions see Table 1. While for the  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ , the structures are the tetragonal body centered  $\text{I4}/\text{mmm}$  (No. 139) [9], the orthorhombic body centered  $\text{Imm}2$  (No. 44) [30] and the monoclinic  $\text{P2}/\text{m}$  (No. 10).  $\text{P4}/\text{m}$  and  $\text{P2}/\text{m}$  structures are obtained from the full optimization by the vasp code of the cubic structure with Br atoms replaced by I ones. The atomic positions in these structures for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  are given in Table 3.

The results are shown in Fig. 2. It is clear from Fig. 2 that the stable phase for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  is the tetragonal body centered  $\text{I4}/\text{mmm}$  (No. 139), while it is the orthorhombic body centered  $\text{Imm}2$  for the  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  (No. 44). The obtained structural parameters are displayed in Table 2. For these two compounds, there are no experimental data to compare our results with and our data might serve as reference for future work. It is clear from Table 1 that the substitution of bromide by iodine decreases the bulk modulus. Furthermore, the low bulk modulus values for these compounds show their high compressibility under hydrostatic pressure, which is the case of the majority of the perovskites.

Under pressure, the  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  compound undergoes two structural phase transitions, the first one from the cubic to tetragonal primitive  $\text{P4}/\text{mnc}$  (No. 128) at 11.27 GPa with a volume reduction ( $\Delta V/V$ ) of 0.61%, and then from the  $\text{P4}/\text{mnc}$  to the tetragonal body centered  $\text{I4}/\text{mmm}$  (No.139) at 29.56 GPa with  $\Delta V/V = 3.86\%$ . The  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  transforms from the cubic to the tetragonal primitive  $\text{P4}/\text{mnc}$  (No. 128) at 6.53 GPa with  $\Delta V/V = 6.67\%$ .  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  (No. 139) transforms from the tetragonal (No. 139) to the orthorhombic (No. 44) at 1.06 GPa with  $\Delta V/V = 1.56\%$ , then from the orthorhombic to tetragonal primitive  $\text{P4}/\text{m}$  (No. 83) at 5.0 GPa with  $\Delta V/V = 11.82\%$ .  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  undergoes a structural phase transition from the orthorhombic (No. 44) to the monoclinic  $\text{P2}/\text{m}$  (No. 10) at 3.16 GPa with  $\Delta V/V = 12.28\%$ . The values

**Table 1**

The atomic positions for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  ( $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ ) and  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  in the different structures taken for optimization. The values in parenthesis correspond to those of  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ .

| Structure  | Atom | Wyckoff | x              | y                | z               |
|--|------|---------|----------------|------------------|-----------------|
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ ( $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ ) |      |         |                |                  |                 |
| Fm $\bar{3}$ m   | Cs   | 8c      | 0.25           | 0.25             | 0.25            |
|  | Ti   | 4a      | 0              | 0                | 0               |
|  | Br   | 24e     | 0              | 0                | 0.229 (0.236)   |
| P4/mnc   | Cs   | 4d      | 0              | 0.5              | 0.25            |
|  | Ti   | 2a      | 0              | 0                | 0               |
|  | Br1  | 4e      | 0              | 0                | 0.248 (0.24768) |
|  | Br2  | 8h      | 0.2196 (0.219) | 0.28560 (0.2861) | 0               |
| I4/mmm   | Cs   | 4d      | 0.5            | 0.0              | 0.25            |
|  | Ti   | 2a      | 0.0            | 0.0              | 0.0             |
|  | Br1  | 8h      | 0.294 (0.2938) | 0.294 (0.2938)   | 0.5             |
|  | Br2  | 4e      | 0.0            | 0.0              | 0.3446 (0.3448) |
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$                     |      |         |                |                  |                 |
| I4/mmm   | Cs   | 4d      | 0.5            | 0.0              | 0.25            |
|  | Ti   | 2a      | 0.0            | 0.0              | 0.0             |
|  | Br   | 8h      | 0.225          | 0.25             | 0.5             |
|  | I    | 4e      | 0.0            | 0.0              | 0.25            |
| Imm2   | Cs   | 4d      | 0.75           | 0.0              | 0.5             |
|  | Ti   | 2a      | 0              | 0                | 0               |
|  | Br1  | 4d      | 0              | 0.2271           | 0.2173          |
|  | Br2  | 4c      | 0.2738         | 0.5              | 0.5             |
|  | I    | 4d      | 0              | 0.2418           | 0.7454          |
| P4/m   | Cs   | 4d      | 0.5            | 0.0              | 0.75            |
|  | Ti1  | 1d      | 0.5            | 0.5              | 0.5             |
|  | Ti2  | 1a      | 0.0            | 0.0              | 0.0             |
|  | Br1  | 2h      | 0.5            | 0.5              | 0.748           |
|  | Br2  | 4j      | 0.7803         | 0.2856           | 0.0             |
|  | Br3  | 2g      | 0.0            | 0.0              | 0.752           |
|  | I    | 4k      | 0.7196         | 0.7856           | 0.5             |

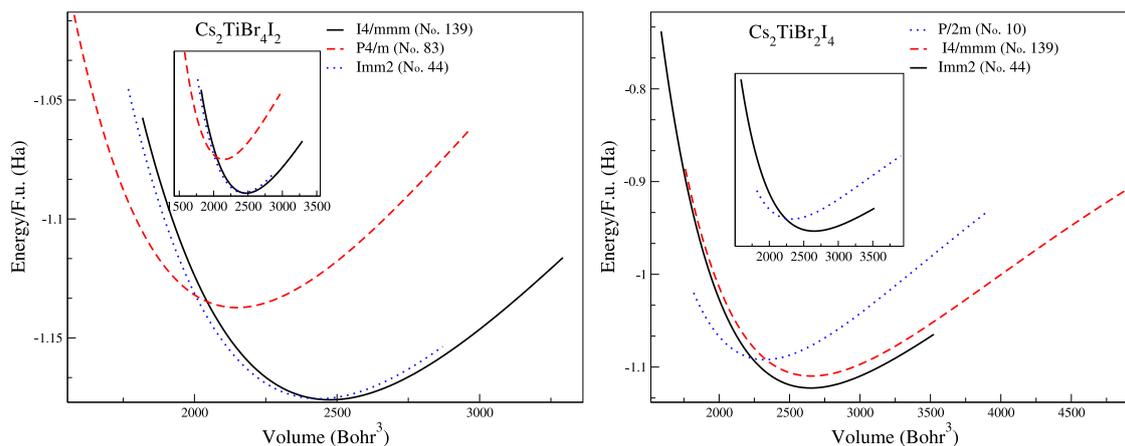
**Table 2**

Structural properties for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) compounds in their stable phases.

| Compound                             | Space group    | a  | b    | c     | B (GPa) | B'   |
|--------------------------------------|----------------|--|------|-------|---------|------|
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$           | Fm $\bar{3}$ m | 10.92, 10.94 <sup>a</sup> , 11.08 <sup>b</sup> | –    | –     | 22.34   | 4.10 |
| $\text{Cs}_2\text{TiI}_2\text{Br}_4$ | I4/mmm         | 8.89   | 8.89 | 12.34 | 21.06   | 4.44 |
| $\text{Cs}_2\text{TiI}_4\text{Br}_2$ | Imm2           | 11.76  | 8.18 | 8.15  | 19.32   | 4.19 |
| $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$            | Fm $\bar{3}$ m | 11.73, 11.67 <sup>a</sup> , 11.66 <sup>b</sup> | –    | –     | 18.21   | 3.71 |

<sup>a</sup>Ref. [14].

<sup>b</sup>Ref. [31].



**Fig. 2.** Energy versus volume for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  and  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ .

of the phase transition pressures are evaluated using the variation of enthalpy with volume as shown in Fig. 3. The volume variation with pressure is displayed in Fig. 4 for the four studied compounds, together with the volume reduction at the transition pressure.

### 3.2. Elastic properties

#### 3.2.1. Single crystal elastic constants

Elastic constants, which have not yet been calculated or measured for these studied compounds (to the best of the authors knowledge), are very important for the determination of strength of the materials. They

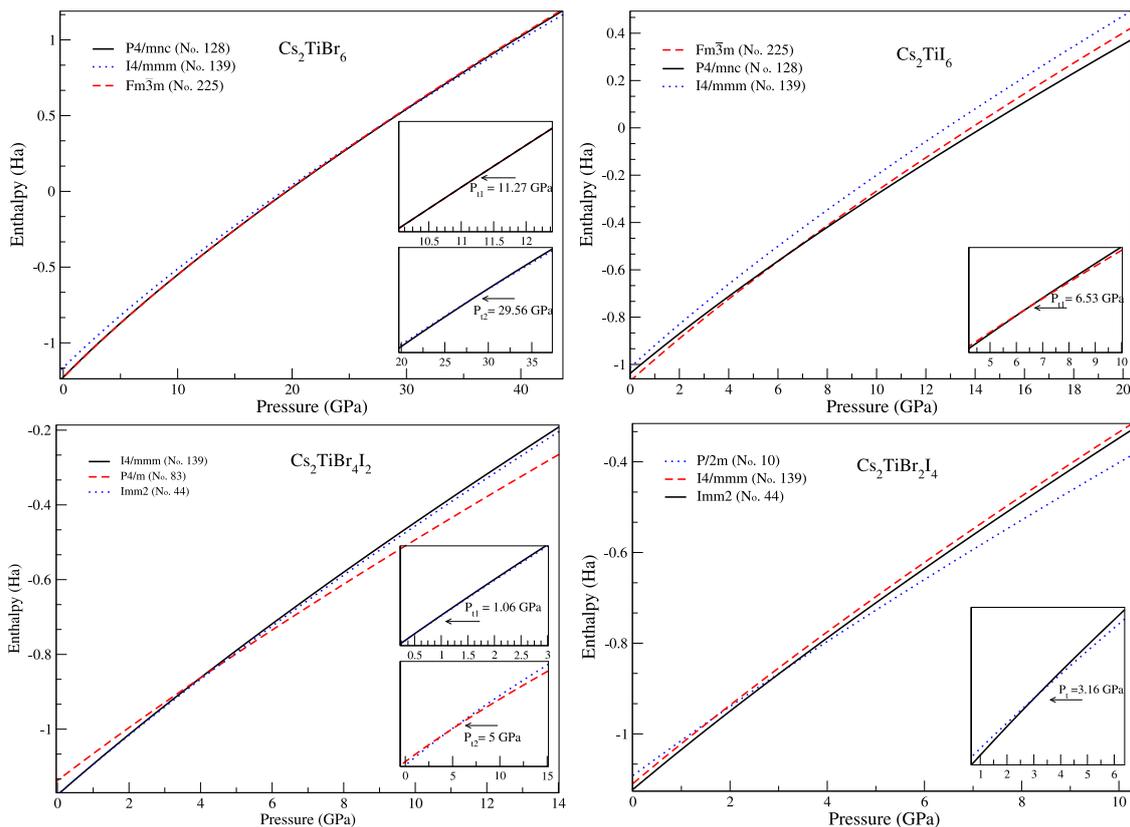


Fig. 3. Enthalpy variation vs pressure for all candidate phases of  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) compounds.

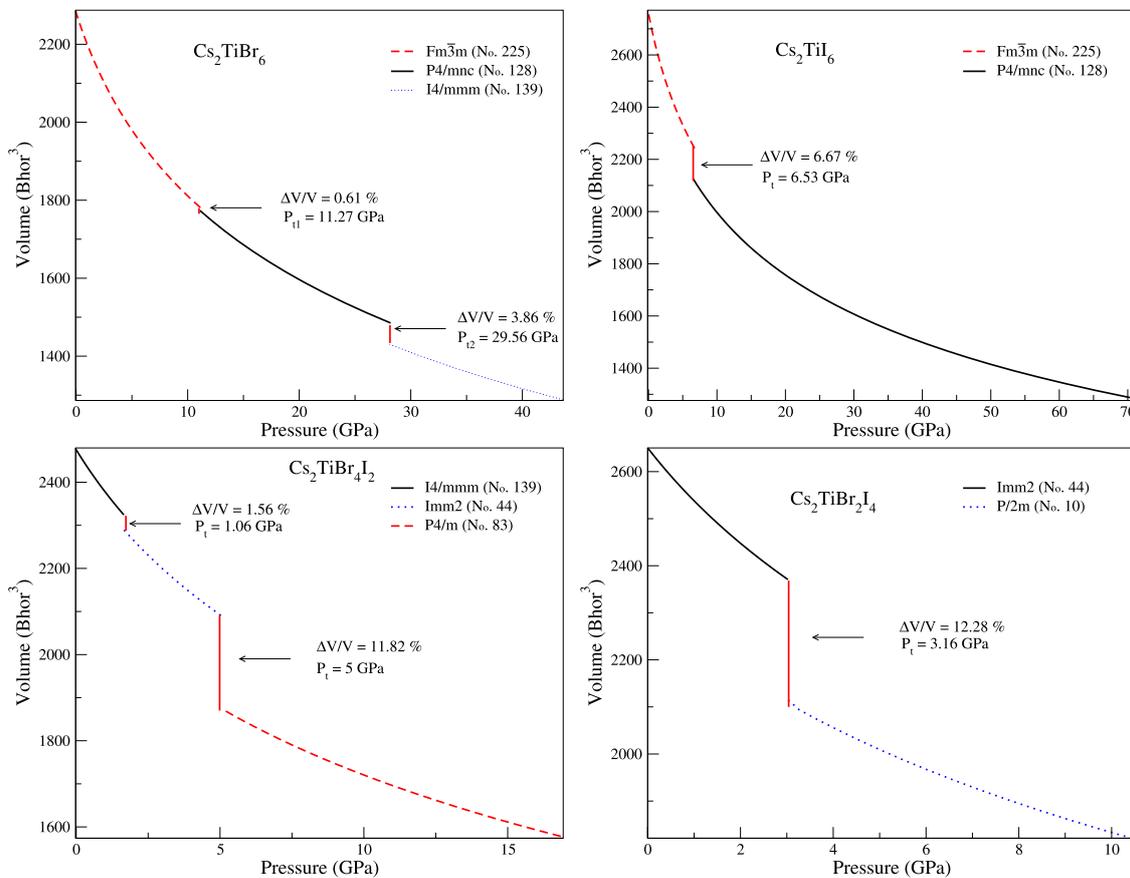


Fig. 4. Calculated pressure vs volume relationship for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) compounds in their possible structures.

**Table 3**  
The atomic positions for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  in the different structures taken for optimization.

| Structure                            | Atom | Wyckoff | x      | y      | z      |
|--------------------------------------|------|---------|--------|--------|--------|
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ |      |         |        |        |        |
| I4/mmm                               | Cs   | 4d      | 0.5    | 0.0    | 0.25   |
|                                      | Ti   | 2a      | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
|                                      | Br   | 4c      | 0.0    | 0.0    | 0.219  |
|                                      | I    | 8e      | 0.26   | 0.7398 | 0.5    |
| Imm2                                 | Cs   | 4d      | 0.25   | 0.0    | 0.5    |
|                                      | Ti   | 2a      | 0      | 0      | 0      |
|                                      | Br   | 4c      | 0      | 0.2055 | 0.2055 |
|                                      | Br   | 4c      | 0.2738 | 0.5    | 0.5    |
|                                      | I1   | 4c      | 0.499  | 0.705  | 0.294  |
|                                      | I2   | 4d      | 0.655  | 0.0    | 0.0    |
| P2/m                                 | Cs1  | 2m      | 0.5    | 0.0    | 0.75   |
|                                      | Cs2  | 2k      | 0.0    | 0.5    | 0.75   |
|                                      | Ti1  | 1h      | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
|                                      | Ti2  | 1a      | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
|                                      | Br1  | 2l      | 0.5    | 0.5    | 0.748  |
|                                      | Br2  | 2m      | 0.780  | 0.285  | 0.0    |
|                                      | I1   | 2m      | 0.2856 | 0.219  | 0.0    |
|                                      | I2   | 2i      | 0.0    | 0.0    | 0.75   |
|                                      | I3   | 2m      | 0.7196 | 0.5    | 0.785  |
|                                      | I4   | 2m      | 0.214  | 0.7196 | 0.5    |

**Table 4**  
Calculated elastic constants  $C_{ij}$  and the bulk modulus B (in GPa) for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) in their stable phases. The value of B is computed from the elastic constants.

|          | $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ | $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$ | $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ | $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ |
|----------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| $C_{11}$ | 38.90                      | 38.20                                | 36.80                                | 29.40                     |
| $C_{12}$ | 17.20                      | 14.30                                | 13.60                                | 13.80                     |
| $C_{13}$ | –                          | 14.90                                | 13.60                                | –                         |
| $C_{22}$ | –                          | –                                    | 33.40                                | –                         |
| $C_{23}$ | –                          | –                                    | 13.90                                | –                         |
| $C_{33}$ | –                          | 37.70                                | 34.70                                | –                         |
| $C_{44}$ | 13.60                      | 11.50                                | 10.31                                | 9.70                      |
| $C_{55}$ | –                          | –                                    | 10.10                                | –                         |
| $C_{66}$ | –                          | 10.70                                | 10.00                                | –                         |
| B        | 24.43                      | 22.48                                | 20.77                                | 18.98                     |

**Table 5**  
Calculated upper, lower limits and averaged values of bulk and shear modulus, Young's modulus in (GPa), B/G and Poisson's ratio for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ).

|                                      | $B_V$ | $B_R$ | B     | $G_V$ | $G_R$ | G     | E     | B/G  | $\sigma$ |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----------|
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$           | –     | –     | 24.43 | 12.5  | 12.35 | 12.43 | 31.88 | 1.97 | 0.28     |
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$ | 22.48 | 22.48 | 22.48 | 11.39 | 11.37 | 11.38 | 29.21 | 1.97 | 0.28     |
| $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ | 18.58 | 20.76 | 19.67 | 9.01  | 10.31 | 9.66  | 24.90 | 2.03 | 0.28     |
| $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$            | –     | –     | 18.98 | 8.82  | 8.87  | 8.92  | 23.02 | 2.14 | 0.3      |

can be used to provide information on the stability of crystal structures, sound velocity, the bonding between adjacent atomic planes and the anisotropy character of bonding. They are also associated with specific heat, thermal expansion, Debye temperature and Gruneisen parameter [32]. For polycrystals, the shear and Young's moduli and Poisson's ratio can in principle be evaluated from the elastic constants [33,34]. Furthermore, their relation to the hardness of the materials which is the key in high-temperature and pressure applications make their determination a fruitful step in understanding the material behavior under different constraints. Here, we present the elastic constants for the studied compounds in their stable phases at zero pressure.

For cubic crystals, there are three independent elastic constants, namely,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ . The calculated  $C_{ij}$  for the two cubic compounds  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$  are shown in Table 4.

All the calculated  $C_{ij}$  obey the cubic mechanical stability [35–37] conditions:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ , which means that these compounds are stable at zero pressure. For our knowledge there are no previous reported results in literature to compare to. The elastic properties of the tetragonal  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  in its single crystal state are characterized by six independent elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,

$C_{33}$ ,  $C_{44}$ , and  $C_{66}$ ). The calculated elastic constants are displayed in Table 4. The calculated data show that  $C_{11}$  (38.2 GPa) and  $C_{33}$  (37.7 GPa), which denote that the resistance of the material to compression along the [100] and [001] directions, respectively, are almost equal, but greater than  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{13}$  which indicate the resistance of the crystal to shear.

All the computed  $C_{ij}$  are positive and satisfy the stability criteria [36–38]:

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6),$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0,$$

$$[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$$

An orthorhombic crystal has nine independent second-order elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ , and  $C_{66}$ . For the orthorhombic  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  the calculated elastic constants are also shown in Table 4. The values of  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  and  $C_{33}$ , which are related to the compression along the principal direction, are almost the same (see Table 4) this is an indication that the strength of atomic bonding between nearest neighbor atoms along the (100), (010) and (001) direction is similar. Moreover, the shear elastic constants  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  and  $C_{66}$  which reflects the resistance to shear distortion are smaller than the unidirectional ones, indicating the resistance to the shear deformation is weak.

The stability criteria for this class of materials is given by [39,40]:

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1-6),$$

$$C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \quad C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0,$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0.$$

Our results do satisfy the stability criteria given above. This indicates that this compound is mechanically stable at zero pressure. Furthermore, the value of the bulk modulus B calculated from the computed elastic constants for the three structures (see Table 4), cubic, tetragonal and orthorhombic, is close to the one obtained from energy minimization displayed in Table 1 and it decreases with increasing concentration of iodine. This might serve as a measure of reliability and accuracy of the method used in predicting the different properties. Unfortunately, for these four studied compounds there are no available experimental and theoretical values to check our calculated results. The obtained results in the present work could provide a useful reference for future studies.

### 3.2.2. Polycrystalline elastic moduli

Using the calculated elastic constants for single crystals, the polycrystalline bulk modulus (B) and the shear modulus (G) have been evaluated by employing Voigt ( $G_V$ ) [41] approximation and the Reuss one ( $G_R$ ) [42]. For the cubic structure they are given by the following Equations [39]:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (1)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (2)$$

For tetragonal lattice analogous expressions are given by [39,43]:

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}$$

$$G_R = 15 \left[ \frac{18B_V}{C} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1},$$

where

$$C = C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2$$

For an orthorhombic crystal, the Voigt bulk ( $B_V$ ) and shear ( $G_V$ ) moduli are given by [39]:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}),$$

$$G_V = \frac{1}{15}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

The Reuss bulk ( $B_R$ ) and shear ( $G_R$ ) moduli are given by:

$$B_R = \Delta[C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12}) + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1},$$

$$G_R = 15[4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(2C_{13} + C_{23})]/A + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]^{-1},$$

$$A = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2).$$

Hill [44] proposed that the effective bulk (B) and shear (G) moduli should be the arithmetic averages of the Voigt and Reuss ones:  $B = \frac{B_V + B_R}{2}$  and  $G = \frac{G_V + G_R}{2}$ . The Young's modulus (B) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) are given by:  $E = \frac{9BG}{3B+G}$  and  $\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$ .

Using the above relations for cubic, tetragonal and orthorhombic the bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio and the ratio B/G for the  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) at zero pressure and temperature are computed. The obtained results are reported in Table 5. The value of B, G and E decreases in going from  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  to  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ . Furthermore, the value of B is almost twice higher than the value of G for each compound indicating that they are more resistive to compression than to shear. The Young's modulus, which is defined as the ratio of stress and strain, is used to provide a measure of the stiffness of the solid. The value of the Poisson's ratio is small ( $\sigma = 0.1$ ) for covalent materials, whereas for ionic materials a typical value is 0.25 [45]. Hence, our studied compounds are ionic. From Pugh's criterion [46] a material is brittle (ductile) if the B/G ratio is less (high) than 1.75 [47]. Hence, our computed results of B/G, which are higher than 1.75, indicate that these compounds are ductile. This nature is consistent with the value of Poisson's ratio, which is bigger than 0.26 as reported in Ref. [48].

### 3.2.3. Anisotropy

The one of the most important property of crystalline solids is elastic anisotropy which can be quantified by the computed elastic constants. The shear anisotropy factor which is defined for the cubic crystals by [49,50]:  $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$  which is the ratio between the shear modulus for the {001} planes along the [1 0 0] direction ( $G_{\{001\}} = C_{44}$ ) and the one for {110} planes along the direction [1 $\bar{1}$ 0] ( $G_{\{110\}} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ ). The value of A is equal to one for an isotropic crystal. The magnitude of the deviation from 1 is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. From the computed A values which are 1.25 and 1.24 for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ , respectively. A is greater than 1 for both cubic compounds, which means that they shear easier on the {110} rather than on the {001} planes.

For the tetragonal structure the shear anisotropy factor are [51]:  $A_1 = 2C_{66}/(C_{11} - C_{12})$  and  $A_2 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$ . From the computed  $C_{ij}$ , we found that  $A_1$  and  $A_2$  are equal to 0.88 and 1.27 respectively. According to these values  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  is characterized by shear anisotropy.

The shear anisotropy factors in the orthorhombic phase are three [34]:  $A_1$  which is the shear anisotropic factor for the {100} planes between (010) and (011) directions is given by:  $A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}$ . The factor  $A_2$  for the {010} planes between (101) and (001) directions is:  $A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}}$  and for the {001} planes between (010) and (110) directions is:  $A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}}$ .

The predicted values of  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  are equal to 0.93, 1.00 and 0.93, respectively. This shows that for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  compound the elastic anisotropy for the  $G_{\{100\}}$ ,  $G_{\{010\}}$  and  $G_{\{001\}}$  planes is similar.

### 3.3. Vibrational properties

The structural stability of a material can be examined by evaluating the lattice dynamical properties. In this respect, we calculated the phonon dispersion spectra of  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  in their stable phases; cubic for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ , tetragonal body centered (I4/mmm) phase for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$  and orthorhombic body centered (Imm2) for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  using PHONOPY program [23]. The obtained results are shown in Fig. 5, together with the total and partial densities of states.

For the cubic and tetragonal structure, no imaginary frequency at any wave vector is found. However, the small imaginary branch

between the  $\Gamma$  and R points for the orthorhombic structure,  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ , is a calculation error due to the limited supercell size used in the phonon calculations as reported in [52]. Therefore, all the structures are dynamically stable structure. The maximum values of the phonon frequencies for the optical branches decrease with increasing iodine concentration.

### 3.4. Thermal properties

To investigate the thermal properties of the studied compounds the quasi-harmonic Debye model implemented in Gibbs2 program [26] is used. This model which is less time consuming, is convenient in giving various thermo-dynamical properties after inputting the calculated energy and the corresponding volume.

The thermodynamic quantities such as heat capacity, thermal conductivity and thermal expansion are fundamental features of materials which give insights into the utility of their various applications.

In this approach, the non equilibrium Gibbs function  $G^*(V; P; T)$  is defined as follows:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + F_{vib}(\Theta(V); T),$$

where  $E(V)$  presents the total energy per unit cell, P represents the external pressure, V is the cell volume,  $F_{vib}$  is the contributions to the Helmholtz free energy from lattice vibrations, which can be formulated using the Debye model of the analytical density of states as follows [53]:

$$F_{vib}(\Theta(V); T) = nk_B T \left[ \frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right],$$

with  $n$  being the number of atoms per formula unit and the Debye integral  $D(y)$  is given by:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \text{ with } x = \frac{hw}{k_B T}$$

For an isotropic solid, the Debye temperature is given by [53]:

$$\Theta = \frac{h}{k_B} [6\pi V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{B_s/M},$$

where  $M$  is molecular mass per unit cell,  $\sigma$  is the Poisson's ratio and  $B_s$  is the adiabatic bulk modulus is approximated by the static one:

$$B_s \cong B = V \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\},$$

where  $E$  is the total energy.  $f(\sigma)$  is given in Refs. [54,55]. The equilibrium volume curve  $V(T, P)$  is obtained from the relation [53]:

$$\left( \frac{\partial G^*(V; T, p)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0.$$

Then, the isothermal bulk modulus, the heat capacity  $C_v$  and the thermal expansion coefficient  $\alpha$  are given by:

$$B_T = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; T, p)}{\partial V^2} \right)_{p, T},$$

$$C_V = 3nk_B \left[ 4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right],$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}, \text{ where } \gamma \text{ is the Gr\"{u}neisen parameter defined as:}$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}.$$

The heat capacity  $C_p$  can be deduced easily from the following relation:  $C_p = C_V(1 + \alpha\gamma T)$ .

Fig. 6 depicts the thermal expansion coefficient,  $\alpha$ , as a function of temperature for different pressures for the studied compounds  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$ . All the results are for stable phases, i.e., the pressures are below the first pressure transition (see Fig. 4). As it can be seen,  $\alpha$  increases with the increase of temperature leading to a moderate augmentation of volume with temperature, which is due to the dilation of the material. For a given temperature,  $\alpha$  decreases as the pressure increases, indicating that the volume decreases with pressure. Hence, the bulk modulus decreases with temperature and increases with pressure as shown in Fig. 7. The Debye temperature  $\Theta_D$  is a fundamental thermal parameter of solids which is closely related to many physical properties such as elastic constants, specific heat and melting temperature. It is used to distinguish between high and low temperature regions for a solid. All modes are expected to have energy  $K_{BT}$  if  $T > \Theta_D$ , and if  $T < \Theta_D$  one expects high-frequency modes to be frozen [56]. At low temperature the vibrational excitation arises solely from acoustic modes. Hence, at low temperatures the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. The variation of  $\Theta_D$  with temperature and pressure is shown in Fig. 8. We have also calculated the Debye

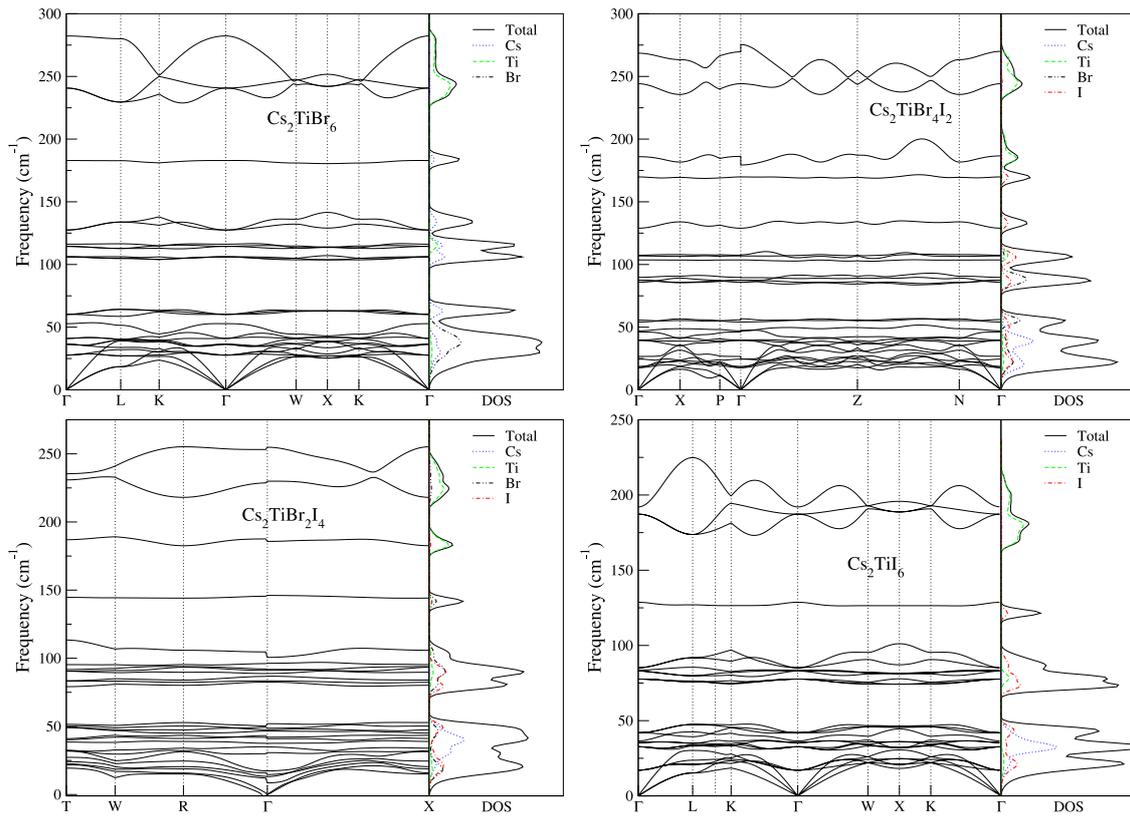


Fig. 5. Calculated phonon dispersions and density of states (DOS) for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) compounds. The small imaginary branch between the  $\Gamma$  and R points for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$ , is a calculation error due to the limited size of the supercell used in the phonon calculations.

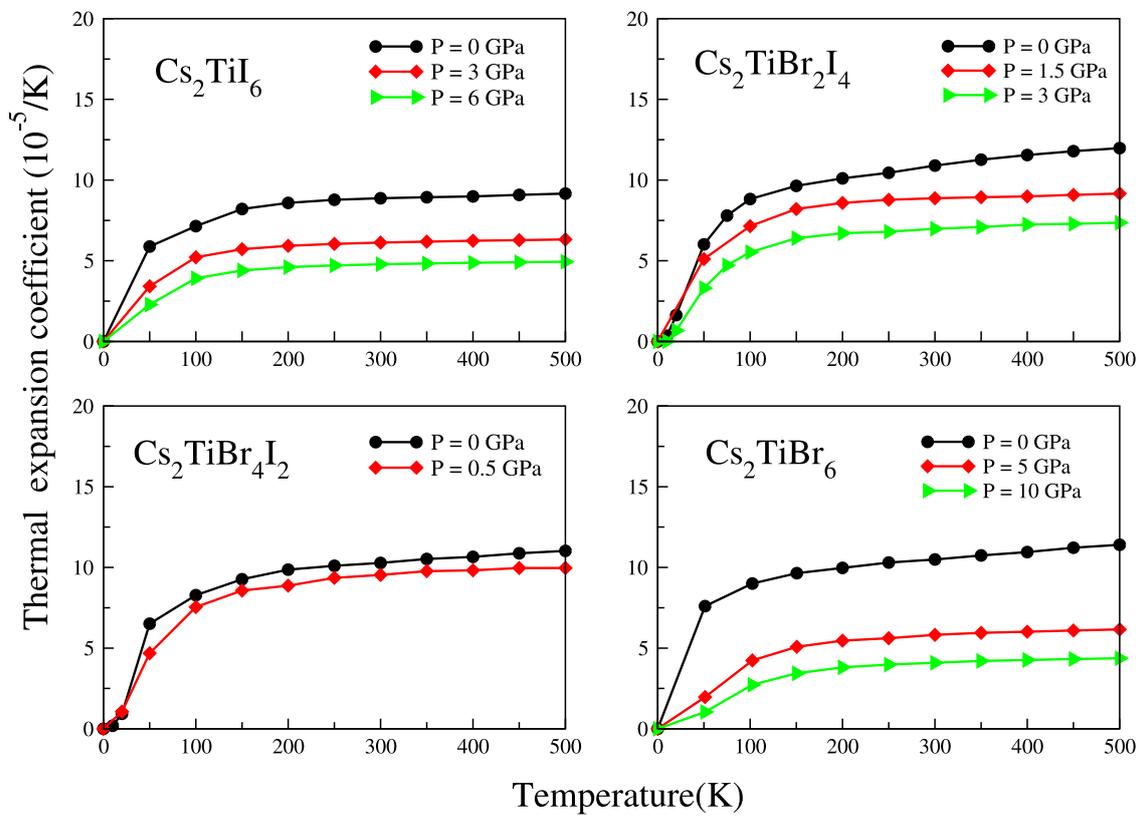


Fig. 6. Variation of the thermal expansion with temperature at various pressures for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ).

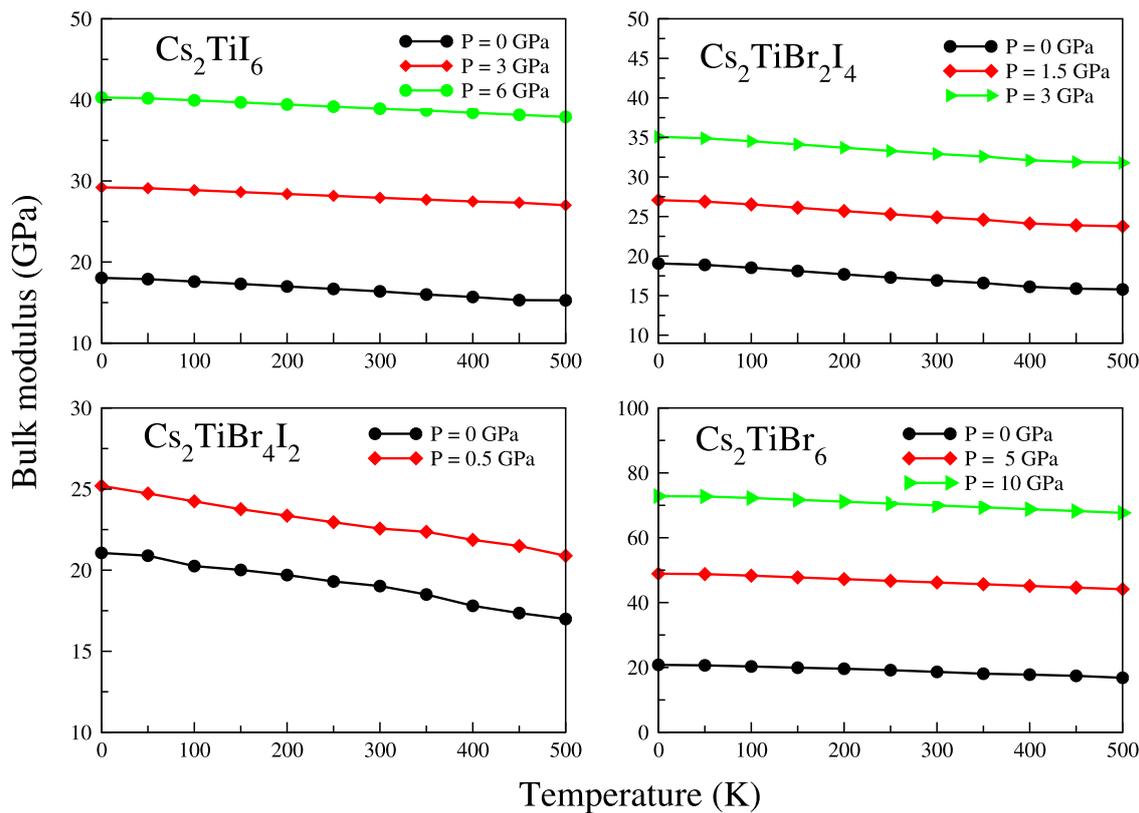


Fig. 7. Variation of the bulk modulus with temperature at various pressures for Cs<sub>2</sub>TiBr<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4, 6).

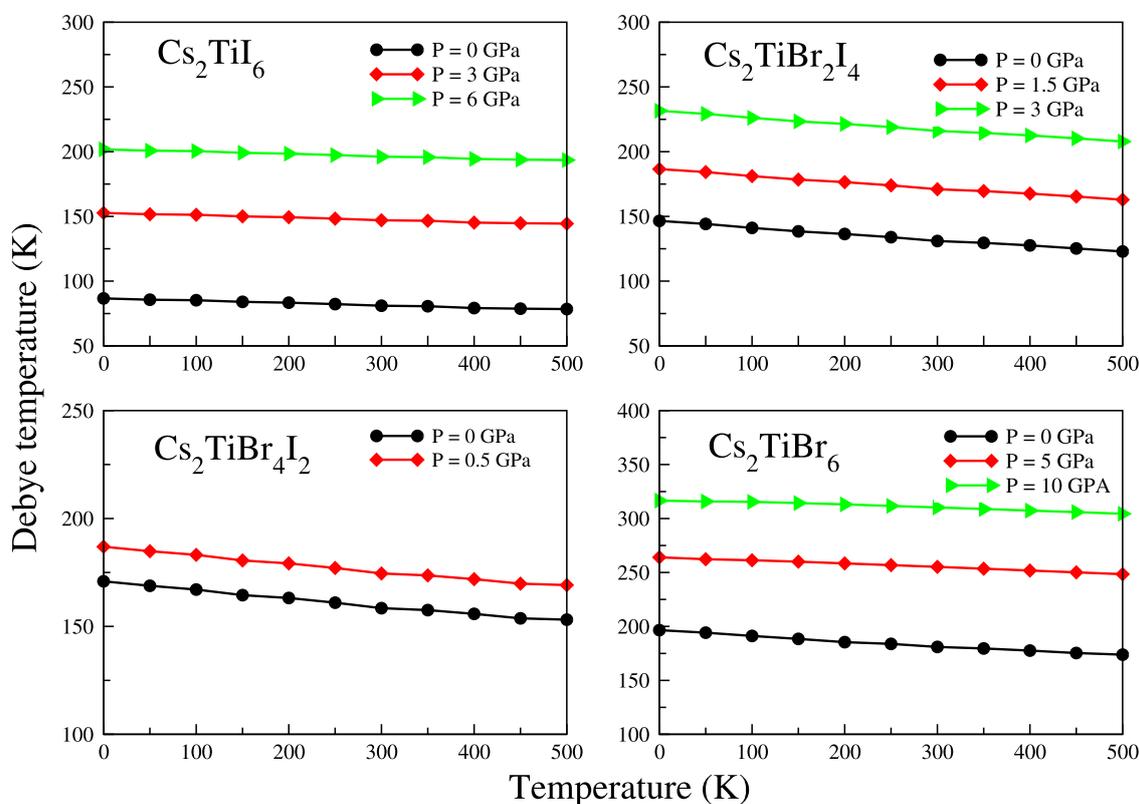


Fig. 8. Variation of the Debye temperature with temperature at various pressures for Cs<sub>2</sub>TiBr<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4, 6).

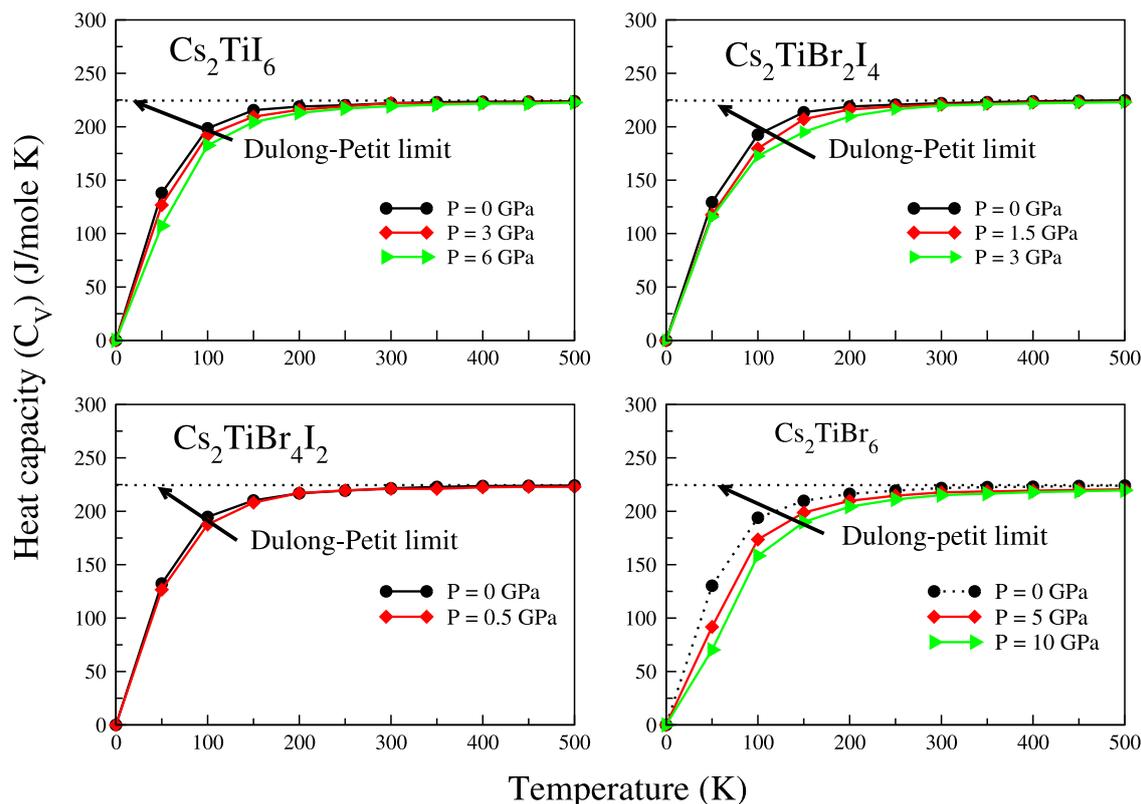


Fig. 9. Variation of the specific heats  $C_v$  with temperature at various pressures for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ).

temperature using the simple expression [32]:  $\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m$ , where  $h$  is plank's constant,  $k$ , Boltzmann's constant,  $N_A$ , Avogadro number's,  $\rho$  the density,  $M$  the molecular weight and  $n$  is the number of atoms in the molecule. The average sound velocity is given by:  $v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}$ , where  $v_l$  and  $v_t$  are the longitudinal and transverse sound velocity, respectively, which are given by:  $v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}$ , and  $v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ , where  $B$  and  $G$  are the calculated polycrystalline bulk modulus and shear one, respectively. The obtained values are given in parenthesis below. At  $P = 0$  GPa and  $T = 0$  K the values of  $\theta_D$  are 196.58 (168.37), 170.90 (162.40), 146.58 (147.5) and 86.67 K (70.56 K) for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ , respectively.  $\theta_D$  increases remarkably with pressure and decreases with temperature. It is worth adding that the  $\theta_D$  decreases with the increase of the concentration of iodine. Bearing in mind that the Debye temperature is proportional to the bulk modulus, the hard material possesses a high Debye temperature and our results for  $\theta_D$  are consistent with those reported in Fig. 7 for the bulk modulus. The variation of the specific heat at constant volume,  $C_v$ , for different pressures in shown in Fig. 9 for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$ .  $C_v$  increases with increasing temperature and decreases with increasing pressure. At high temperature it approaches the Dulong-Petit limit 27R (224.49177 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), where R is the perfect gas constant (R = 8.31451 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). At  $P = 0$  GPa and  $T = 300$  K the values of  $C_v$  are 219.17, 220.04, 220.34 and 221.44 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_4\text{I}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_2\text{I}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{TiI}_6$ , respectively, which are almost the same.

#### 4. Conclusion

In this paper we have investigated the structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) by using the plane-wave pseudo-potential method combined with the quasi-harmonic Debye model. Structural phase transitions have been

predicted and transition pressures are computed. The obtained elastic constants indicate that these compounds are stable. The polycrystal elastic moduli are calculated and a ductile behavior is predicted. Through the quasi-harmonic Debye model, the dependence of thermal expansion, bulk modulus, Debye temperature and heat capacity on temperature and pressure have been computed successfully and analyzed in detail.

#### 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.

#### References

- [1] G. Grancini, *Photoniques*, 2019, p. 24.
- [2] L. Mazzarella, Y.-H. Lin, S. Kirner, A.B. Morales-Vilches, L. Korte, S. Albrecht, E. Crossland, B. Stannowski, C. Case, H.J. Snaith, R. Schlatmann, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1803241.
- [3] C. Kalaiselvi, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, M. Kang, T. Senthil, *Mater. Lett.* 219 (2018) 198.
- [4] W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung, N.J. Jeon, Y.C. Kim, D.U. Lee, S.S. Shin, J. Seo, E.K. Kim, J.H. Noh, et al., *Science* 356 (2017) 1376.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050.
- [6] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3036.
- [7] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, et al., *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061.
- [8] F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* 8 (2014) 489.
- [9] G. Wang, D. Wang, X. Shi, *AIP Adv.* 5 (2015) 127224.
- [10] A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.M. Bordelon, E.M. Miller, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (27) (2016) 8453.
- [11] I. Kozhina, D. Korol'kov, *J. Struct. Chem.* 6 (1965) 84.
- [12] F. Igbari, Z.-K. Wang, L.-S. Liao, *Adv. Energy Mater.* (2019) 1803150.

- [13] M. Chen, M.-G. Ju, A.D. Carl, Y. Zong, R.L. Grimm, J. Gu, X.C. Zeng, Y. Zhou, N.P. Padture, *Joule* 2 (2018) 558.
- [14] M.-G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, H.F. Garces, J. Dai, L. Ma, N.P. Padture, X.C. Zeng, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 297, Supporting Information: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.7b01167>.
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [17] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [18] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [21] Y.L. Page, P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [22] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4063.
- [23] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* 108 (2015) 1, <https://phonopy.github.io/phonopy/>.
- [24] C. Lee, X. Gonze, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8610.
- [25] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 129; *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 1615.
- [26] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Perez, V. Luana, *Comput. Phys. Comm.* 182 (2011) 2232.
- [27] W. Abriel, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1341.
- [28] G. Thiele, C. Mrozek, D. Kammerer, K. Wittmann, *Z. Naturforsch.* 88b (1983) 905.
- [29] P. Vinet, J.H. Rose, J.F., J.R. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 1941.
- [30] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019.
- [31] H. Yan, Y. Li, X. Li, B. Wang, M. Li, *RSC Adv.* 10 (2020) 958.
- [32] Yan-Jun Hao, Xiang-Rong Chen, Hong-Ling Cui, Yu-Lin Bai, *Physica B* 382 (2006) 118.
- [33] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: Principles and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleisher (Eds.), in: *Principles*, vol. 1, Wiley, London, 1995, pp. 195–210 (Chapter 9).
- [34] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [35] B.B. Karki, G.J. Ackl, J. Crain, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 8579.
- [36] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134112.
- [37] F. Mouhat, F.-X. Coudert, *Phys. Rev. B* 9 (2014) 224104.
- [38] H. Zhai, X. Li, J. Du, *Mater. Trans.* 53 (2012) 1247.
- [39] Zh.-J. Wu, Er-J. Zhao, H.-P. Xiang, X.-F. Hao, X.-J. Liu, J. Meng, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054115.
- [40] B. Rehmat, M.A. Rafiq, Y. Javed, Z. Irshad, N. Ahmed, S.M. Mirza, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 10038.
- [41] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik* 962, Teubner Leipzig, 1928.
- [42] A. Reuss, *ZAMM Z. Angew. Math. Mech. (Zeitschrift fuhr Angewandte Mathematik und Mechanik)*. 9 (1929) 49.
- [43] M. Reffas, A. Bouhemadou, K. Heddadi, S. Bin-Omran, L. Louail, *Eur. Phys. J. B.* 87 (2014) 283.
- [44] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [45] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Status Solidi (RRL)* 1 (2007) 89.
- [46] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [47] I. Shein, A. Ivanovskii, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1099.
- [48] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer, *Phil. Mag. Lett.* 85 (2005) 77.
- [49] C.M. Kube, *AIP Adv.* 6 (2016) 095209.
- [50] S.A. Muslov, A.I. Lotkov, S.D. Arutyunov, *Russian Phys. J.* 62 (2019) 1417.
- [51] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, *Acta Mater.* 54 (2006) 881.
- [52] H. Moriwake, C.A.J. Fisher, A. Kuwabara, D. Fu, *Japan. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 09LE02.
- [53] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct.* 368 (1996) 245.
- [54] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendás, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1595.
- [55] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 94107.
- [56] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.

