



Propriétés électroniques et optiques des pérovskites inorganiques halogénées de type $ASiI_3$ (A = Li, Na, K, Rb et Cs) par la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Yapi M. H. Charly*, Kré N. Raymond, Mélédje C. Désiré, Oyédélé O. Sampson, Mégnassan E. Eugène

Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

Résumé:

Les propriétés électroniques et optiques des pérovskites halogénées de type $ASiI_3$ (avec A = Li, Na, K, Rb et Cs) ont été étudiées. Cela s'est fait par la méthode la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à l'aide du logiciel Quantum Espresso. Nous avons utilisé l'approximation GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Les résultats montrent que les propriétés électroniques (gaps et densités d'états) et optiques (fonctions diélectriques) sont légèrement affectées par l'alcalin A. Les énergies des gaps obtenues sont comprises entre 1,20 eV et 1,60 eV. Les paramètres de mailles, déterminés par relaxation, sont compris entre 4,20 Å et 5,56 Å. Après analyse, on note que pour chaque structure, la bande de conduction est composée d'état 5p-I et 3p-Si avec une partie notable d'état 3s-Si. Ces états sont faiblement mélangés à l'état 3s-Si et à l'état p de la dernière sous couche de l'alcalin correspondant sauf dans $LiSiI_3$. Ce travaux d'études sur les propriétés électroniques et optiques prouvent que ces pérovskites de types $ASiI_3$ sont bien des matériaux semi-conducteurs pouvant être utilisés dans les dispositifs optoélectroniques. Ils peuvent donc servir de couches actives dans les cellules solaires pour un rendement appréciable et prometteur.

Mots clés: Pérovskites ; Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ; Propriétés électroniques ; Propriétés optiques.

Abstract:

The electronic and optical properties of halogenated perovskites of the $ASiI_3$ type (with A = Li, Na, K, Rb and Cs) were studied. This was done by the Theory of Functional Density (DFT) method using Quantum Espresso software. We used the Generalized Gradient Approximation (GGA). The results show that the electronic (gaps and densities of states) and optical (dielectric functions) properties are slightly affected by alkali A. The energies of the gaps obtained are between 1.20 eV and 1.60 eV. The mesh parameters, determined by relaxation, are between 4.20 Å and 5.56 Å. After analysis, we note that for each structure, the conduction band is composed of 5p-I and 3p-Si state with a significant part of 3s-Si state. These states (5p-I and 3p-Si) are weakly mixed with the 3s-Si state and the p state of the last sublayer of the corresponding alkali except in $LiSiI_3$. This work on electronic and optical properties proves that these $ASiI_3$ -type perovskites are indeed semiconductor materials that can be used in optoelectronic devices. They can therefore serve as active layers in solar cells for an appreciable and promising yield.

Keywords: Perovskites; Density Functional Theory; Electronic properties; Optical properties.

*Auteur correspondant:
23 BP 3434 ABIDJAN 23; yapicharly12@gmail.com.

1. Introduction

Du fait de la crise mondiale d'énergie, l'un des objectifs des Nations Unies est de promouvoir l'énergie propre à un coût abordable. Pour cela investir dans les énergies solaires particulièrement la filière photovoltaïque, à moindre coût, est une voie à explorer.

La production des cellules solaires utilisant le silicium comme couche active est coûteuse, il faut donc se pencher vers d'autres matériaux dont la fabrication en cellules solaires soit d'un coût abordable. Les matériaux pérovskites représentent des potentiels candidats. Parmi ceux-ci, les pérovskites halogénées de type ABX_3 (X=halogène) présentent un intérêt pour leur possible application en optoélectronique au cours de ces dernières années [1].

Des études ont montré que les cellules solaires à pérovskites organiques hybrides fournissent une puissance de conversion de 24,2 % [2]. Cependant, elles sont sensibles à l'eau et à l'humidité [3]. Par contre, les pérovskites inorganiques sont plus stables à température ambiante [4]. Il convient alors de les étudier pour leur possible usage comme couches actives des cellules photovoltaïques. A cet effet, des cellules solaires à base de $CsPb(Br_xI_{1-x})_3$ ont atteint une puissance de conversion de 6 à 11 % [5]. Bien que cette puissance de conversion soit inférieure à celles des pérovskites organiques, elles sont moins

sensibles à l'humidité, de préparation facile et moins coûteuses [6].

Pitriana *et al.* [1] ont montré, à travers la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, que des pérovskites à base de plomb $APbI_3$ (A=alcalin) ont des propriétés semi-conductrices avec des gaps directs compris entre 1,31 eV et 1,43 eV et légèrement influencés par l'alcalin. Bien que ces pérovskites à base de plomb soient prometteuses, au vu des résultats obtenus [1], le plomb étant un élément lourd et à effet toxique [7], il convient de trouver un autre élément moins toxique pour le remplacer.

C'est dans cette optique que nous avons choisi de remplacer le plomb par le silicium afin d'avoir des pérovskites de type $ASiI_3$ (A=Li, Na, K, Rb et Cs). Nous déterminerons leurs propriétés électroniques et optiques par la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec l'approximation GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

2. Matériel et Méthodes

2.1. Matériel

Pour effectuer ce travail nous avons eu besoin d'un matériel informatique.

Le matériel informatique ayant permis de faire ce travail est un ordinateur avec un processeur core i7 (série MacBook) de fréquence 2,90 GHz sous linux Ubuntu 16.10. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Quantum

Espresso permettant de faire des calculs *ab initio* [8]. Cependant, nous avons aussi utilisé d'autres programmes nécessaires (non inclus dans Quantum Espresso) pour le traitement des données obtenues à partir de Quantum Espresso.

Pour le matériel d'étude, nous avons considéré des pérovskites à structure cristalline cubique ($Pm3m$). Deux représentations de la structure cristalline typique des pérovskites sont présentées sur la Figure 1.

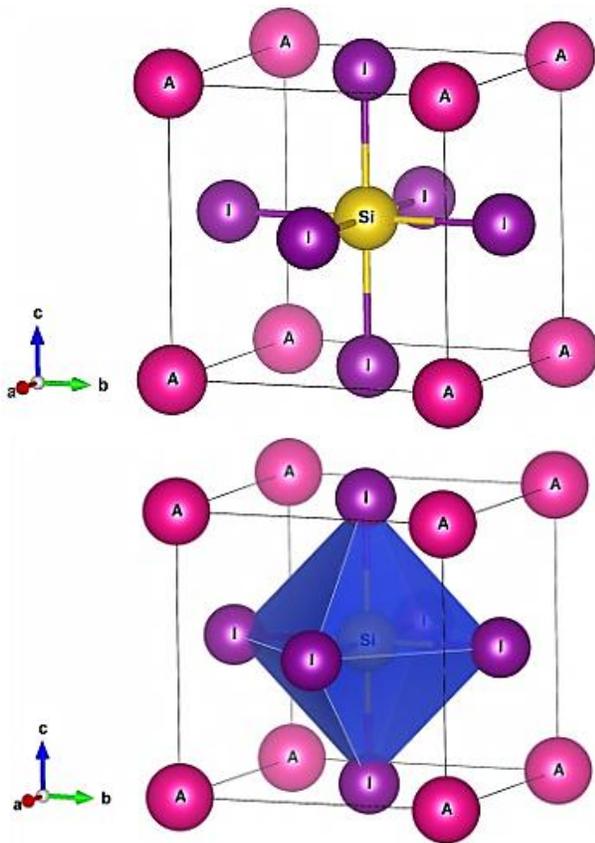


Fig. 1. Structure cristalline typique des pérovskites ASi_3 où $A=Li, Na, K, Rb$ et Cs .

2.2. Méthodes

Le calcul des propriétés électroniques et optiques des pérovskites $ASiX_3$ ont été effectués par la méthode DFT implémentée dans la suite logicielle Quantum Espresso.

Les paramètres (énergie totale E_{tot} , énergie cinétique de coupure E_{cut} , point-k et paramètre de maille a) ont été relaxés par le calcul *vc-relax*. Nous avons utilisé l'approximation GGA (*Generalized Gradient Approximation*) avec le pseudo potentiel de *Joannopoulos* et *Burke - Ernzerhof* (PBE) [9,10].

La valeur de l'énergie cinétique de coupure des fonctions d'ondes est fixée à 60,0 Ry. L'échantillonnage des point-k de *Monkhorst-Pack* dans la zone de Brillouin est de $6 \times 6 \times 6$ pour toutes les structures. Le niveau de convergence (*conv_thr*) utilisé est de 10^{-8} ($1.0d-8$).

3. Résultats et Discussion

3.1. Paramètres de maille et facteurs de stabilité

3.1.1. Paramètres de maille

Le Tableau 1 présente les différents paramètres de mailles obtenus après relaxation.

Ces paramètres de maille sont respectivement : 4,20 Å, 4,13 Å, 4,61 Å, 5,18 Å et 5,56 Å pour $LiSi_3$, $NaSi_3$, KSi_3 , $RbSi_3$ et $CsSi_3$. Ils sont faibles par rapport à ceux du type $APbI_3$ étudiés par Pitriana et *al.* [1].

Cela pourrait être dû au silicium présentant un rayon atomique plus faible que celui du plomb. Les volumes occupés par les pérovskites de type $ASiI_3$ (A=Li, Na, K, Rb et Cs) sont donc plus petits que ceux à base de

plomb. Les valeurs des mailles obtenues sont également plus faibles que celles des pérovskites de type $AGeI_3$ (A=K, Rb, Cs) étudiées par Houari et al. [11,12].

Tableau 1

Paramètres de maille calculés.

Nos résultats (Å)	Autres résultats (Å)			
	Pitriana et al. [1]		Houari et al.[11,12]	
LiSiI ₃ 4,20	LiPbI ₃ 5,10	-	-	
NaSiI ₃ 4,13	NaPbI ₃ 5,20	-	-	
KSiI ₃ 4,61	KPbI ₃ 5,60	KGeI ₃ 5,94		
RbSiI ₃ 5,18	RbPbI ₃ 6,30	RbGeI ₃ 5,97		
CsSiI ₃ 5,56	CsPbI ₃ 6,30	CsGeI ₃ 5,99		

3.1.2. Facteurs de tolérance de Goldschmidt et ionicité des liaisons

La stabilité d'une structure pérovskite est souvent régit par le facteur de tolérance de Goldschmidt et l'ionicité des liaisons $\bar{\chi}$. Pour un facteur de tolérance proche de 1, la structure est stable et cubique. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [13].

Pour une pérovskite de type ABX_3 , le facteur de tolérance t et l'ionicité $\bar{\chi}$ s'écrivent :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{AX} + \chi_{BX}}{2} \quad (2)$$

Avec,

r_A , r_B et r_X : rayons respectifs des ions A, B et X ;

χ_{AX} et χ_{BX} : électronégativités respectives entre A et X, B et X.

Le Tableau 2 montre les facteurs de tolérance de Goldschmidt t et l'ionicité $\bar{\chi}$ pour les structures étudiées. Les facteurs de tolérance respectifs de $KSiI_3$ et $RbSiI_3$ (1,03 et 1,06 avec des valeurs d'ionicité de 1,30) étant plus proches de 1,0 indiquent que ces structures seraient stables dans la phase cubique. Le facteur de tolérance de $CsSiI_3$ étant de 1,12 (avec une ionicité de 1,32) indique que cette structure présenterait une distorsion hexagonale. Les pérovskites $LiSiI_3$ et $NaSiI_3$, ayant des facteurs de tolérance inférieurs à 1,0, subiraient une distorsion orthorhombique.

Tableau 2Facteur de tolérance t et ionicité $\bar{\chi}$ des liaisons des structures pérovskites.

	Facteur de tolérance t	Ionicité $\bar{\chi}$
LiSiI ₃	0,80	1,22
NaSiI ₃	0,92	1,25
KSiI ₃	1,03	1,30
RbSiI ₃	1,06	1,30
CsSiI ₃	1,12	1,32

3.2. Propriétés électroniques des structures pérovskites ASiI₃

3.2.1. Structures de bandes électroniques

Les structures de bandes électroniques des composés ASiI₃ sont présentées sur la Figure 2. A l'analyse, le Tableau 3 présente les énergies de gaps calculées pour chaque cristal.

Les points k pris dans la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie Γ -X-M- Γ -R-X-M-R de la structure cubique. Les structures de bandes révèlent que les matériaux

LiSiI₃, NaSiI₃, KSiI₃, RbSiI₃ et CsSiI₃, ont respectivement des énergies de gap : 1,60 eV, 1,33 eV, 1,31 eV, 1,30 eV et 1,20 eV.

Pitriana *et al.* [1] ont montré que les pérovskites à base de plomb ont tous des gaps directs. Les gaps diminuent dans l'ordre LiSiI₃, NaSiI₃, KSiI₃, RbSiI₃ et CsSiI₃. Le gap est donc influencé par l'alcalin présent dans ces pérovskites.

Tableau 3

Energies de gap obtenues pour chaque structure.

Gaps d'énergies E_g (eV)										
Nos résultats				Pitriana <i>et al.</i> [1]	Filip <i>et al.</i> [14]	Dimesso <i>et al.</i> [15]	Houari <i>et al.</i> [11,12]			
LiSiI ₃	1,60	i	LiPbI ₃	1,43	d	1,90	2,30	-		
NaSiI ₃	1,33	i	NaPbI ₃	1,48	d	1,72	2,36	-		
KSiI ₃	1,31	d	KPbI ₃	1,36	d	1,70	2,19	KGeI ₃	0,57	d
RbSiI ₃	1,30	d	RbPbI ₃	1,37	d	1,65	-	RbGeI ₃	0,63	d
CsSiI ₃	1,20	d	CsPbI ₃	1,31	d	1,53	2,40	CsGeI ₃	0,70	d
d : gap direct					i : gap indirect					

En comparaison, les énergies de gap obtenues avec celles de Pitriana *et al.* [1] sont plus faibles. Cela pourrait se justifier par le fait que le rayon atomique du silicium est moins grand que celui du plomb.

LiSi_3 a un gap de 1,60 eV supérieurs aux valeurs de gap des autres pérovskites de l'ordre de 0,3 à 0,4 eV. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la structure cubique utilisée dans ce travail subit une distorsion qui n'a pas été prise en compte dans les calculs. Les énergies de gap que nous avons calculées sont inférieures à celles

obtenues expérimentalement par Dimesso *et al.* [15] sur des pérovskites de type APbI_3 (A: alcalin). Elles sont aussi inférieures à celles obtenues par calcul par Filip *et al.* [14] sur les pérovskites cubiques de type APbI_3 . Houari *et al.* [11, 12] ont obtenu des énergies de gap beaucoup plus faibles avec KGeI_3 , RbGeI_3 et CsGeI_3 , qui sont des pérovskites à base de germanium.

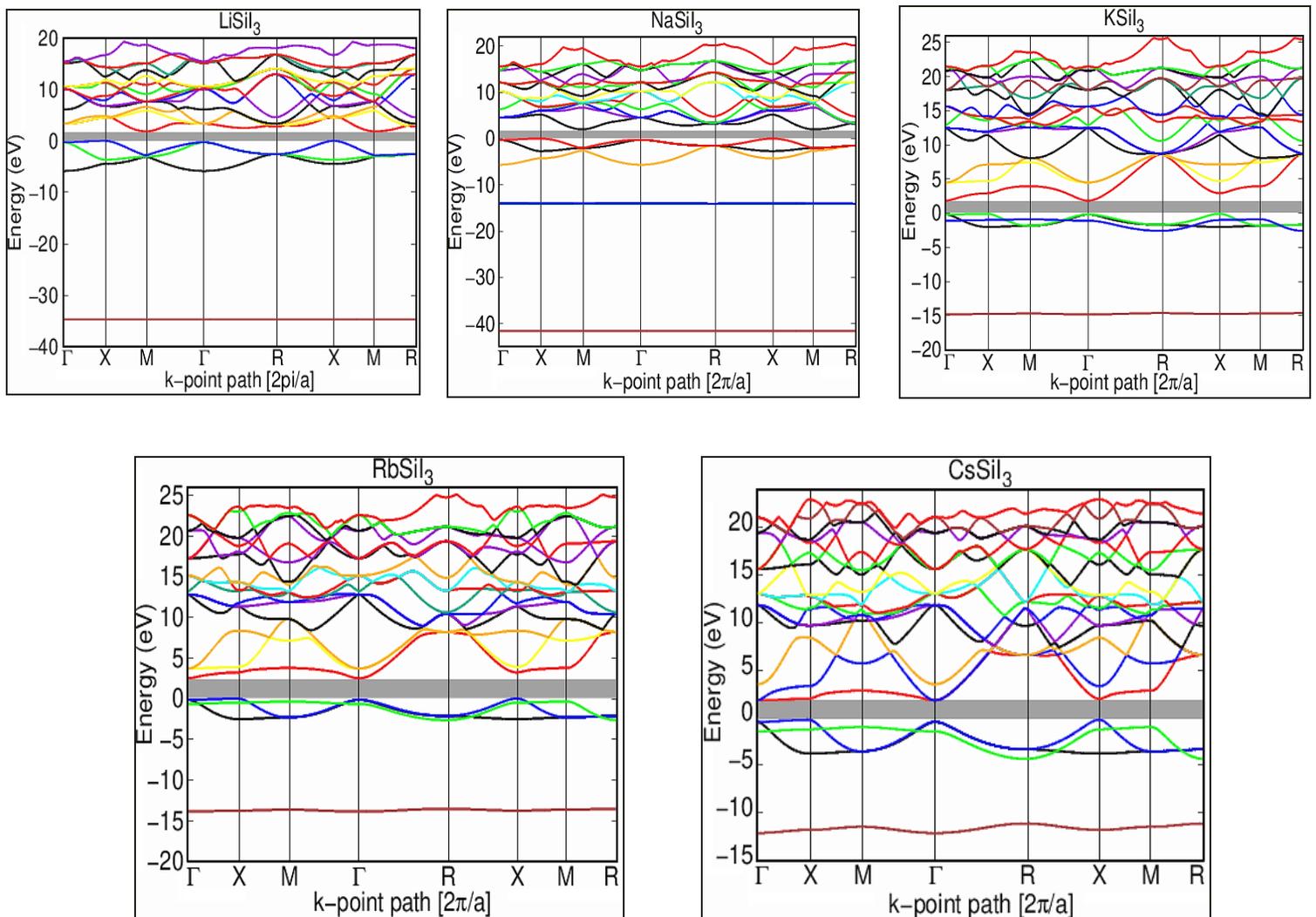


Fig. 2. Structures de bandes de LiSi_3 , NaSi_3 , KSi_3 , RbSi_3 et CsSi_3 .

3.2.2. Densité d'état (DOS) et densité partielle d'état (PDOS)

Les densités totales d'état (TDOS) et densités partielles d'états (PDOS) sont présentées à la Figure 3. Le DOS fournit le nombre d'états permis d'électrons à une énergie donnée par volume. Le PDOS donne la projection du DOS sur chaque orbitale atomique.

L'examen des TDOS et PDOS des structures montre plusieurs régions : une région (A) correspondant à la bande de conduction et deux régions (a et b) correspondant à la bande de valence pour chaque structure, contrairement à NaSiI₃ qui en comprend trois (a, b et c).

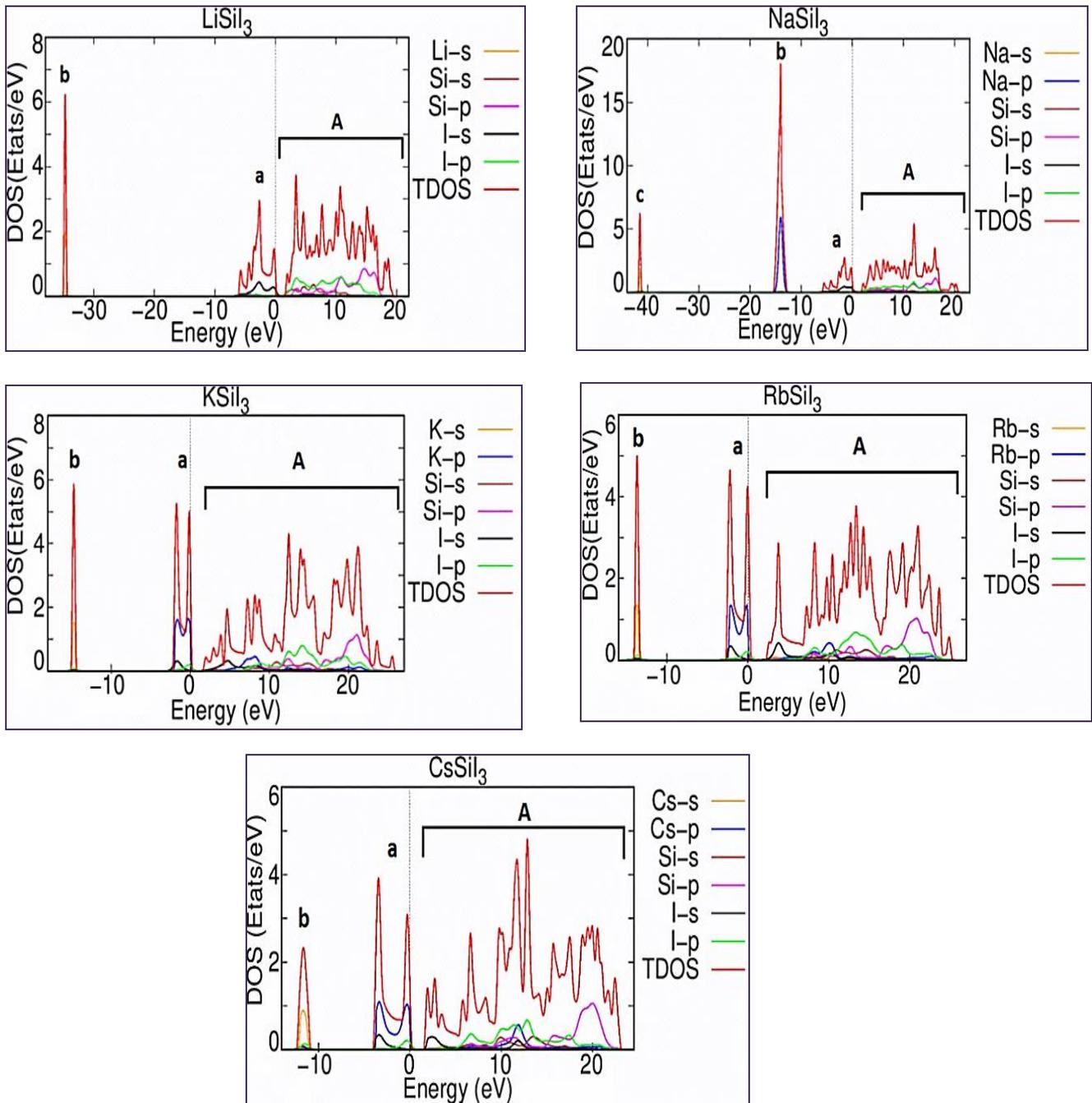


Fig.3. Densité d'états DOS et PDOS de LiSiI₃, NaSiI₃, KSiI₃, RbSiI₃ et CsSiI₃.

Dans LiSiI_3 , les limites par région sont: **(b)** -36,36 à -33,16 eV, **(a)** -7,16 à 0 eV et **(A)** de 1,60 à 20,73 eV. Les contributions de chaque région sont : **(a)** 5s-I, **(b)** 2s-Li. **(A)** 5p-I et 3p-Si mélangés avec 3s-Si.

Dans NaSiI_3 , les limites des régions sont : **(c)** -42,06 à -40,66 eV, **(b)** -15,46 à -12,76 eV, **(a)** -6,06 à 0 eV. **(A)** se situe entre 1,33 et 20,93 eV. Les contributions de chaque région sont : **(a)** est 5s-I, **(b)** 2p-Na et **(A)** 5p-I mélangés à l'état 3p-Si.

Dans KSiI_3 , les limites des régions sont: **(b)** de -15,35 à -12,76 eV, **(a)** de -2,54 à 0 eV et **(A)** de 1,31 à 26,61 eV. Les contributions de chaque région sont : **(a)** 5s-I faiblement mélangé aux états 5s-I et 5p-I, **(b)** 4s-K. **(A)** 5p-I mélangés à 3p-Si.

Dans la pérovskite RbSiI_3 , les limites par région sont: **(b)** -14,41 à -13,01 eV, **(a)** de -2,89 à 0 eV et **(A)** de 1,30 à 25,77 eV. Pour les contributions : **(a)** 4p-Rb faiblement mélangé à 5s-I et à 5p-I, **(b)** 5s-Rb. **(A)** 5p-I et 3p-Si avec une partie de 3s-Si.

Dans CsSiI_3 , les limites des régions sont : **(b)** de -12,49 à -10,53 eV, **(a)** de -4,10 à 0 eV, **(A)** de 1,20 eV à 23,34 eV. Pour les contributions, on a **(a)** : 5p-Cs faiblement mélangé à 5s-I et à 5p-I, **(b)** : 6s-Cs. **(A)** : 5p-I et 3p-Si avec une partie de 3s-Si.

Après analyse, on note que pour chaque structure, la bande de conduction est composée d'état 5p-I et 3p-Si avec une partie notable d'état 3s-Si. Ces états sont faiblement mélangés à l'état

3s-Si et à l'état p de la dernière sous couche de l'alcalin correspondant sauf dans LiSiI_3 .

3.3. Propriétés optiques

Les paramètres optiques sont essentiels pour l'efficacité des dispositifs photovoltaïques. La réponse d'un système à un champ électromagnétique externe est régie par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Les parties réelles et imaginaires fournissent les fonctions telles que l'indice de réfraction, la réflectivité, etc. [16]. $\varepsilon(\omega)$ s'écrit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3)$$

Avec ε_1 et ε_2 respectivement les parties réelle et imaginaire.

Les expressions de ε_1 et ε_2 sont reliées par les relations de Kramers-Kronig [18] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des structures ASiI_3 (A=Li, Na, K, Rb et Cs) ont été calculées entre 0 et 20 eV (Figure 4). Aucune donnée théorique ou expérimentale n'existe à propos des propriétés optiques des structures de type ASiI_3 (A=Li, Na, K, Rb et Cs). Par contre, l'allure des courbes est similaire à celle obtenue par Houari *et al.* [11,12] dans leur étude sur les structures pérovskites de type AGeI_3 (A=K, Rb et Cs).

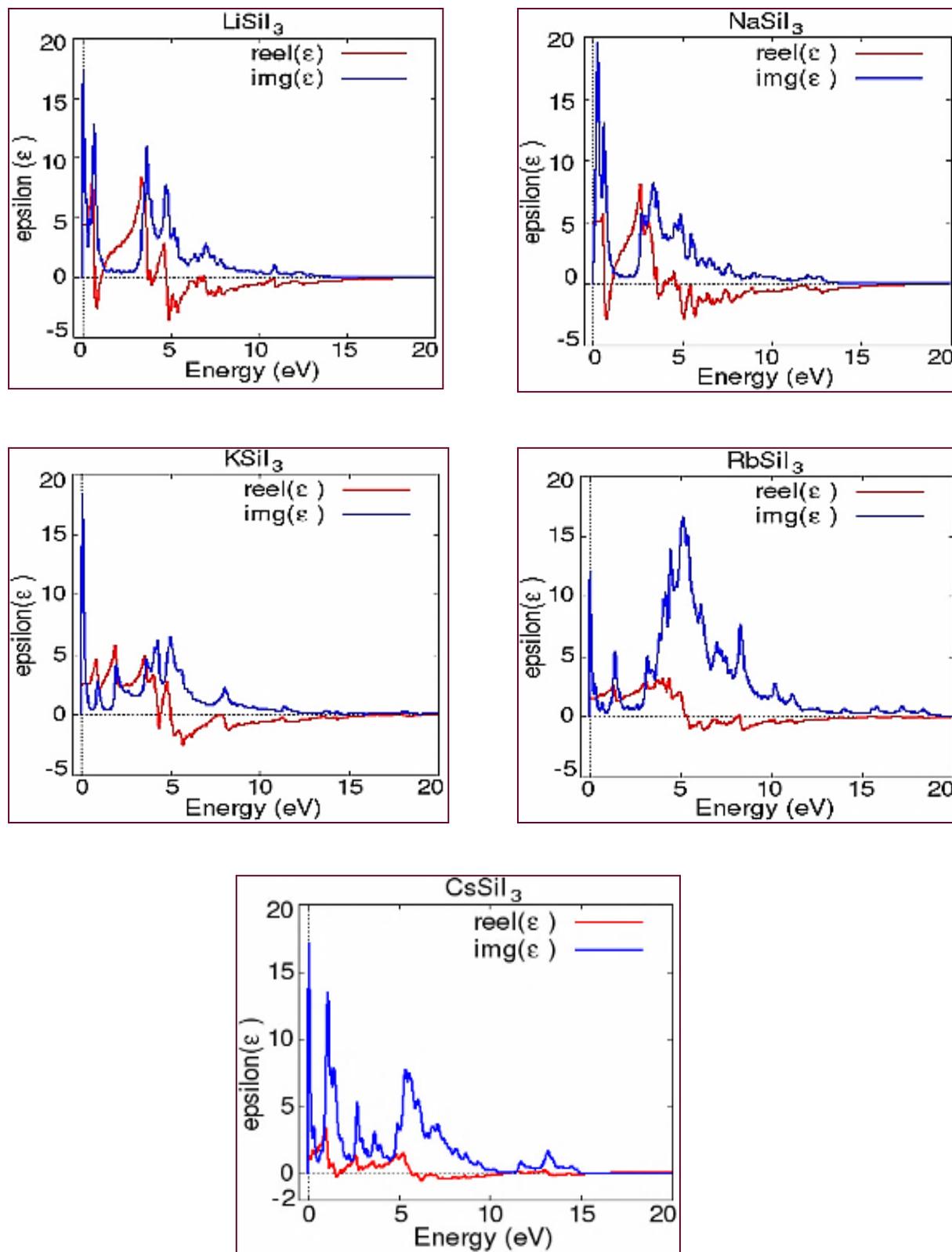


Fig.4. Fonctions diélectriques de LiSi_3 , NaSi_3 , KSi_3 , RbSi_3 et CsSi_3 .

3.3.1. Partie réelle de la fonction diélectrique complexe

La partie réelle des fonctions diélectriques est donnée par le graphe en rouge (Figure 4). Pour chacune on observe plusieurs pics regroupés en deux zones. Le premier groupe de pics s'étend de 0 à 5 eV, le deuxième groupe de 5 à 20 eV. Par contre pour CsSi₃, la première zone s'étend de 0 à 5,28 eV et la seconde de 5,28 à 20 eV. Il faut remarquer qu'à partir de 15 eV, les valeurs de ϵ_1 tendent toutes vers 0.

Le pic principal de chaque structure se trouve dans la première zone. Dans LiSi₃, le pic principal est 8,35 à 0,60 eV et le second est 8,27 à 3,38 eV. Pour NaSi₃, les pics principaux sont 8,06 à 2,66 eV et 5,64 à 4,58 eV. Pour KSi₃, les pics principaux sont 6,15 à 2,43 eV et 5,02 à 4,08 eV. Quant à RbSi₃, les pics principaux sont 3,18 à 4,02 eV et 3,14 à 4,40 eV. CsSi₃ a pour pics principaux 3,41 à 1,00 eV et 1,55 à 5,22 eV. Ces pics diminuent dans l'ordre LiSi₃, NaSi₃, KSi₃, RbSi₃ et CsSi₃. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ sont respectivement 4,25 ; 4,87 ; 2,47 ; 1,52 et 1,34 pour LiSi₃, NaSi₃, KSi₃, RbSi₃ et CsSi₃.

Il est à noter que l'aspect de ces courbes est très similaire à celles obtenues par Faghihnasiri *et al.* [17] pour les propriétés optiques des pérovskites de types CH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I). Elles sont aussi très similaires à celles obtenues par Sandip *et al.* [18] sur les propriétés du RbPbI₃.

3.3.2. Partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe

La partie imaginaire des fonctions diélectriques est donnée par le graphe en bleu (Figure 4). On dénombre : neuf pics pour LiSi₃, dix pics pour NaSi₃, neuf pics pour KSi₃, dix-sept pics pour RbSi₃ et seize pics pour CsSi₃.

Les pics principaux sont respectivement: 17,36 à 0,06 eV ; 19,43 à 0,26 eV ; 18,36 à 0,08 eV ; 16,57 à 5,18 eV et 17,06 à 0,08 eV pour LiSi₃, NaSi₃, KSi₃, RbSi₃ et CsSi₃. L'origine de ces pics provient des transitions inter-bandes qui peuvent être reliées à la densité d'états représentés sur la Figure 3. Ces pics sont dus aux transitions des électrons entre des états 5p-I à 2p-Si.

4. Conclusion

Les propriétés électroniques et optiques des pérovskites halogénées ASi₃ ont été calculées à l'aide de la méthode DFT dans l'approximation GGA. Les paramètres de mailles calculés sont compris entre 4,20 Å et 5,56 Å. Les résultats des calculs de structures de bandes montrent que ces pérovskites ont des propriétés semi-conductrices avec des énergies de gaps compris entre 1,60 eV et 1,20 eV respectivement lorsqu'on passe de LiSi₃ à CsSi₃. Les structures LiSi₃ et NaSi₃ ont des gaps indirects alors que les structures KSi₃, RbSi₃ et CsSi₃ ont des gaps directs.

Concernant les propriétés optiques, les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ sont respectivement 4,25 ; 4,87 ; 2,47 ; 1,52 et 1,34 pour LiSiI_3 , NaSiI_3 , KSiI_3 , RbSiI_3 et CsSiI_3 . Pour ce qui est de la partie imaginaire diélectrique, les résultats montrent que les pics sont dus aux transitions des électrons entre des états 5p-I à 2p-Si.

Ce travail montre que ces pérovskites de type ASiI_3 pourrait être utilisés comme dispositifs optoélectroniques et surtout comme couches actives des cellules photovoltaïques. Les écarts de résultats sur les propriétés électroniques et optiques rencontrés dans ce travail en comparaison avec d'autres travaux pourraient être dus aux choix du type de pseudo potentiels et à la structure cristalline cubique utilisés.

Remerciements

Nos remerciements vont à l'endroit du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (LPFA) de l'Université NANGUI ABROGOUA (Abidjan, Cote d'Ivoire), où les travaux ont été réalisés.

Références bibliographiques

[1] P. Pitriana, T. D. K. Wungu, H. Herman, and R. Hidayat, Electronic Structure Calculations of Alkali Lead Iodide APbI_3 (A=Li, Na, K, Rb or Cs) using Density Functional Theory (DFT) Method, *Journal of Physics: Conference Series* 1204 (2019) 012107.

[2] H. Zheng, J. B. Rivest, T. A. Miller, B. Sadtler, A. Lindenberg, M. F. Toney, L.-W. Wang, C. Kisielowski, and A. P. Alivisatos, Observation of transient structural transformation dynamics in a Cu_2S nanorod., *Science* 333(6039) (2011) 206–209.

[3] J. Huang, S. Tan, P. D. Lund and H. Zhou, Impact of H_2O on organic–inorganic hybrid perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2284–2311.

[4] J. Young, and J.M. Rondinelli, Octahedral rotation preferences in perovskite iodides and bromides. *J. Phys Chem. Lett.*, 7(5) (2016) 918–922.

[5] R.E Beal, D.J. Slotcavage, T. Leijtens, A.R Bowring, R.A. Belisle, W.H. Nguye, G.F. Burkhard, E.T. Hoke and M.D. McGehee, Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 7(5) (2016) 746-751.

[6] S.P. Ahmad, K. Kanaujia, H.J. Beeson, A. Abate, F. Deschler, D. Credgington, U. Steiner, G.V. Prakash, and J.J. Baumberg, Strong photocurrent from two-dimensional excitons in solution-processed stacked perovskite semiconductor sheets, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(45) (2015) 25227–25236.

[7] M. Zangani, H. Carlsen, A. Kielland, A. Os, H. Hauglin, R. Blomhoff, L.A. Munthe, and B. Bogen, Tracking Early Autoimmune Disease by Bioluminescent Imaging of NF-B Activation Reveals Pathology in Multiple Organ Systems, *The American Journal of Pathology, American Society for Investigative Pathology* 174(4) (2009) 1358-1367.

[8] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A.

- Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [9] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Optimized pseudo potentials, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 13175.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, K. and M. G. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865.
- [11] M. Houari, B. Bouadjemi, M. Matougui, S. Haid, T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata, and B. Bouhafs, Optoelectronic properties of germanium iodide perovskites AGeI_3 (A= K, Rb and Cs): 1st principles investigations, *Springer Nature* 204 (2019), 1–14.
- [12] M. Houari, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, T. Lantri, and Z. Aziz., Semiconductor behavior of halide perovskites AGeX_3 (A = K, Rb, Cs; X = F, Cl and Br): first-principles calculations, *Indian J. Phys.* 97 (2019) 1–13.
- [13] B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shiran, A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Tix})\text{O}_3$ solid solution, *Applied Physics Letters* 74(14) (1999) 2059-2061.
- [14] M.R. Filip, G.E Eperon, H.J. Snaith, and F. Giustino, Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1-9.
- [15] L. Dimesso, M. Wussler, T. Mayer, E. Mankel, and W. Jaegermann, Inorganic alkali lead iodide semiconducting APbI_3 (A = Li, Na, K, Cs) and NH_4PbI_3 films prepared from solution: structure, morphology, and electronic structure, *AIMS Mater. Sci.* 3 (2016) 737–755.
- [16] M. Nabia and D. C. Gupta, Study of the magneto-electronic, optical, thermal and thermoelectric applications of double perovskites Ba_2MTaO_6 (M = Er, Tm), *RSC Adv.* 9 (2019) 15852-15867.
- [17] M. Faghihnasiri, M. Izadifard and M. E. Ghazi, DFT study of electronic structure and optical properties of layered two-dimensional $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I), *J. Phys. Chem. C* 121(48) (2017) 27059–27070.
- [18] S. Kumavat, D. Singh, Y. Sonvane and S. K. Gupta, Ab-initio of strain engineering optical properties of RbPbI_3 , *AIP Conference Proceedings* 2115 (2019) 030154.