

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTE : Technologie**

**DEPARTEMENT : Electronique**

**N° : ..... ME/2025**



**FILIÈRE : Electronique**

**OPTION : Microélectronique**

**Mémoire présenté pour l'obtention**  
**Du diplôme de Master Académique**

**Par:**

**SAHRAOUI Seif Eddine et CHERDOUD Nidal**

**THÈME**

**Étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques  
et optiques de la double pérovskite  $Ba_2InSbO_6$**

**Soutenu devant publiquement le jury composé de : 24 Juin 2025**

Prof. BENNACER Hamza	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Président
Prof. GHELLAB Torkia	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Examineur
Dr. HADJAB Moufdi	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. ZIANE Mohamed Issam	École supérieure de génie électrique et énergétique d'Oran (ESTERO)	Co-Rapporteur

**Année universitaire : 2024 /2025**

# Remerciements

*Nous remercions avant tout **ALLAH** de nous avoir accordé la santé, la force et la patience nécessaires à l'achèvement de ce modeste travail.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **Monsieur Dr. Hadjab Moufdi**, notre encadreur, pour sa disponibilité constante, ses conseils avisés et sa patience tout au long de ce travail.*

*Nos sincères remerciements s'adressent également aux membres du jury, **Professeur Bennacer Hamza** et **Professeur Ghellab Torkia**, pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce mémoire.*

*Nous souhaitons également remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Enfin, nous adressons notre reconnaissance à l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation tout au long de ces années d'études.*

# Table des matières

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction générale..... 1**

## **Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites et leurs applications PV**

1-1. Introduction.....5

1-2. Spectre solaire.....6

1-3. Historique de l'énergie photovoltaïque.....7

1-4. Cellule photovoltaïque.....8

1-5. L'effet photovoltaïque.....9

1-6. Conversion photovoltaïque.....9

    1-6-1. Énergie solaire.....10

    1-6-2. Rayonnement solaire.....10

1-7. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire.....12

1-8. Principe de la conversion photovoltaïque.....14

1-9. Qu'est-ce que la pérovskite.....15

1-10. Propriétés des pérovskites.....16

1-11. Double pérovskite.....18

1-12. Structure cristalline et organisation.....18

1-13. Conclusion.....19

1-14. Références.....21

## **Chapitre 2 : Méthode FP-LAPW basée sur la DFT appliquée aux pérovskites**

2-1. Introduction.....23

2-2. Méthode FP-LAPW.....23

2-3. Méthode APW.....24

2-4. Équation de Schrödinger.....	25
2-5. Principe de la méthode FP-LAPW.....	26
2-6. Concept de la méthode FP-LAPW.....	28
2-6-1. Théorie de la DFT.....	28
2-6-2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	28
2-7. Équations de Kohn-Sham.....	30
2-8. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	31
2-9. Approximation de la densité locale (LDA).....	32
2-10. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
2-11. Approximation mBJ.....	34
2-12. Code de calcul WIEN2k.....	34
2-12-1. Initialisation.....	35
2-13. Conclusion.....	36
2-14. Références.....	38

### **Chapitre 3 : Résultats et discussions**

3-1. Introduction.....	40
3-2. Détails de calcul.....	40
3-3. Propriétés structurales de $Ba_2InSbO_6$ .....	41
3-4. Propriétés électroniques.....	46
3-5. Propriétés optiques.....	51
3-6. Conclusion.....	57
3-7. Références.....	59
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>60</b>

## Liste des figures

**Figure 1.1** – Radiation spectrale pour différents air masse

**Figure 1.2** – Schéma d'une jonction PN

**Figure 1.3** – Le rayonnement solaire

**Figure 1.4** – Analyse spectrale du rayonnement solaire

**Figure 1.5** – Structure de la pérovskite et ses dérivés

**Figure 1.6** – Structure cubique de la pérovskite

**Figure 1.7** – Structure des doubles pérovskites

**Figure 1.8** – Structure double pérovskite dérivée d'une structure simple

**Figure 2.1** – Potentiel Muffin-Tin (MT)

**Figure 2.2** – Interface graphique de code de calcul Wien2K

**Figure 3.1** – Structure cristalline de  $\text{Ba}_2 \text{InSbO}_6$

**Figure 3.2** – Énergie totale en fonction du volume pour LDA et GGA

**Figure 3.3** – Zone de Brillouin (représentation)

**Figure 3.4 à 3.7** – Structures de bandes avec LDA, GGA, mBJ-LDA, mBJ-GGA

**Figure 3.8** – Densité d'états (totale et partielle)

**Figure 3.9** – Partie réelle de la fonction diélectrique

**Figure 3.10** – Partie imaginaire de la fonction diélectrique

**Figure 3.11** – Indice de réfraction  $n(\omega)$

**Figure 3.12** – Réflectivité  $R(\omega)$

**Figure 3.13** – Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$

**Figure 3.14** – Conductivité optique  $\kappa(\omega)$

**Figure 3.15** – Fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$

## Liste des tableaux

**Tableau 3.1** – Positions atomiques (coordonnées fractionnaires) de  $\text{Ba}_2 \text{InSbO}_6$

**Tableau 3.2** – Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux (LDA, GGA)

**Tableau 3.3** – Bande interdite calculée selon différentes approximations (LDA, GGA, mBJ-LDA, mBJ-GGA)

## Liste des abréviations et des symboles

<b>PV</b>	Photovoltaïque
<b>HTM</b>	Matériau de transport des trous
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de titane
<b>PEDOT:PSS</b>	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) Polystyrène sulfonate
<b>AM</b>	Masse d'air
<b>I<sub>cc</sub></b>	Courant de court-circuit
<b>V<sub>co</sub></b>	Tension en circuit ouvert
<b>FF</b>	Facteur de forme
<b>η</b>	Rendement de conversion
<b>10. QE</b>	Rendement quantique
<b>EQE</b>	Rendement quantique externe
<b>IQE</b>	Rendement quantique interne
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>Φ<sub>0</sub>(λ)</b>	Flux de photons incidents
<b>hν</b>	Énergie du photon
<b>ABX<sub>3</sub></b>	Structure chimique générale des pérovskites
<b>BO<sub>6</sub></b>	Octaèdre dans la structure des pérovskites
<b>A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub></b>	Formule des pérovskites doubles
<b>BO<sub>6</sub>/B'O<sub>6</sub></b>	Organisation des octaèdres dans les pérovskites doubles
<b>P<sub>in</sub></b>	Puissance incidente
<b>q</b>	Charge élémentaire de l'électron
<b>R(λ)</b>	Coefficient de réflexion
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density Functional Theory</i> )
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale ( <i>Local Density Approximation</i> )
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
<b>mBJ</b>	Potentiel modifié de Becke-Johnson ( <i>modified Becke-Johnson potential</i> )
<b>APW</b>	Ondes planes augmentées ( <i>Augmented Plane Wave</i> )
<b>LAPW</b>	Ondes planes augmentées linéarisées ( <i>Linearized Augmented Plane Wave</i> )
<b>FP-LAPW</b>	Ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ( <i>Full Potential LAPW</i> )
<b>MT</b>	Muffin-Tin (forme sphérique du potentiel autour des noyaux)
<b>WIEN2k</b>	Logiciel de calcul utilisant la méthode FP-LAPW
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité locale de spin ( <i>Local Spin Density Approximation</i> )
<b>SCF</b>	Calcul auto-cohérent ( <i>Self-Consistent Field</i> )
<b>VXC</b>	Potentiel d'échange-corrélation ( <i>Exchange-Correlation Potential</i> )
<b>Symbole</b>	Signification
<b>ρ(r)</b>	Densité électronique en fonction de la position
<b>E[ρ]</b>	Énergie totale en fonction de la densité
<b>V<sub>eff</sub></b>	Potentiel effectif
<b>U<sub>l</sub>(r)</b>	Fonction radiale dépendant de l'énergie
<b>Y<sub>lm</sub>(r)</b>	Harmoniques sphériques

<b><math>\Phi(\mathbf{r})</math></b>	Fonction d'onde
<b><math>CG, Alm</math></b>	Coefficients de développement
<b><math>E_I</math></b>	Énergie variationnelle

# ***Introduction générale***

Dans un contexte mondial marqué par le changement climatique et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, les énergies renouvelables occupent une place centrale dans la transition vers un avenir énergétique durable. Des sources telles que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et la biomasse représentent des alternatives propres, renouvelables et respectueuses de l'environnement face aux combustibles fossiles polluants et en voie d'épuisement. Cependant, pour maximiser l'efficacité de ces technologies, le développement de matériaux fonctionnels avancés s'impose comme une priorité.

Les matériaux à structure pérovskite, notamment les pérovskites doubles, occupent aujourd'hui une place centrale dans la recherche sur les matériaux fonctionnels, en raison de leurs propriétés physiques remarquables et de leur adaptabilité chimique. Leur structure cristalline particulière, capable d'accueillir divers types de cations sur les sites A et B, offre une plateforme idéale pour la conception de nouveaux composés aux propriétés électroniques, optiques et thermiques modulables. Ces matériaux trouvent des applications prometteuses dans des domaines tels que la conversion photovoltaïque, les dispositifs optoélectroniques, la catalyse ou encore les capteurs.

C'est dans cette optique que le composé  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ , un oxyde à structure double pérovskite, suscite un intérêt scientifique croissant. Grâce à sa structure cristalline stable, ce matériau présente un gap électronique adapté, une transparence remarquable dans le domaine visible et une absorption marquée dans l'ultraviolet. Ces propriétés optoélectroniques, associées à une bonne stabilité thermique et mécanique, font du  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  un candidat prometteur pour des applications variées dans le domaine des énergies renouvelables.

La problématique centrale de cette étude est la suivante :

- Comment le matériau  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  peut-il contribuer à l'amélioration des performances et à la fiabilité des technologies d'énergie renouvelable ?
- Quelles propriétés clés de ce composé permettent son intégration dans les dispositifs photovoltaïques ou optoélectroniques avancés ?

Afin de répondre à ces interrogations, cette recherche se propose d'examiner en profondeur les propriétés structurales, électroniques et optiques du  **$\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$** , à l'aide de la méthode FP-LAPW basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif est d'évaluer son potentiel pour renforcer l'efficacité, la stabilité et la durabilité des systèmes énergétiques de nouvelle génération.

Le premier chapitre présente une revue générale des matériaux à pérovskite, en mettant l'accent sur les structures de type  $ABO_3$  et leurs variantes doubles  $A_2BB'O_6$ . Il souligne l'impact de la structure cristalline sur les propriétés optoélectroniques, notamment un fort coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une compatibilité avec les procédés de fabrication à basse température, faisant de ces matériaux des candidats prometteurs pour les cellules solaires de nouvelle génération.

Le deuxième chapitre est consacré aux outils théoriques permettant l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Il introduit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en détaillant les principales approximations utilisées pour traiter les effets d'échange-corrélation, telles que LDA, GGA et TB-mBJ. La méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k, est également décrite comme un outil précis pour les calculs ab initio appliqués aux matériaux complexes.

Le troisième chapitre porte sur l'étude du composé  $Ba_2InSbO_6$ , un oxyde à structure double pérovskite. À travers des simulations DFT, ses propriétés structurales, électroniques et optiques ont été analysées. Le composé adopte une structure cubique stable et présente un gap électronique indirect. L'approximation TB-mBJ a permis une estimation fiable de la bande interdite. Sur le plan optique, il montre une excellente transparence dans le visible et une forte absorption dans l'UV, le rendant adapté aux dispositifs optoélectroniques tels que les capteurs UV.

En conclusion, cette étude démontre le fort potentiel technologique du  $Ba_2InSbO_6$  ainsi que la puissance des méthodes ab initio pour la prédiction des propriétés des matériaux pérovskites dans le cadre des technologies émergentes.

***Chapitre 1***  
***Généralités sur les matériaux***  
***pérovskites et leurs application PV***

## 1.1 Introduction

L'énergie solaire photovoltaïque repose sur la conversion directe d'une partie du rayonnement solaire en électricité, grâce à des cellules photovoltaïques (PV) exploitant l'effet photovoltaïque. Ce phénomène physique génère une force électromotrice lorsque la cellule est exposée à la lumière. Bien qu'elle soit l'une des sources d'énergie renouvelable les plus récentes, l'énergie photovoltaïque s'impose de plus en plus comme une alternative crédible et prometteuse. Elle présente de nombreux atouts : une disponibilité abondante à l'échelle mondiale, l'absence d'émissions polluantes, ainsi qu'une grande flexibilité et fiabilité d'exploitation. Ainsi, l'énergie solaire photovoltaïque apparaît comme une option énergétique d'avenir, à la fois durable et performante.

La pérovskite est considérée comme un matériau prometteur dans le domaine des énergies renouvelables, notamment pour son potentiel à remplacer le silicium dans les panneaux solaires. Sa capacité à être déposée sous forme de solution permet la fabrication de cellules photovoltaïques sur de grandes surfaces. Le principal défi pour la commercialisation de ces cellules à pérovskite réside dans l'optimisation des coûts d'installation comparés aux technologies basées sur le silicium et les matériaux organiques. L'un des atouts majeurs des pérovskites réside dans leur utilisation avec des matériaux absorbant la lumière et des électrodes déposés à basse température. Des techniques comme la pulvérisation, l'impression, la méthode rouleau à rouleau (roll to roll) et le spin coating sont ainsi employées pour la fabrication des cellules. Grâce à un coefficient d'absorption élevé, une grande mobilité des porteurs de charge, une longueur de diffusion des porteurs étendue et un rendement élevé, les pérovskites suscitent un intérêt croissant. La structure chimique générale de la pérovskite suit la formule  $ABX_3$ . Dans les cellules solaires à base de pérovskites, des matériaux semi-conducteurs de type p, qu'ils soient organiques ou inorganiques, sont utilisés comme couches de transport de trous (HTM, Hole Transport Material). Le spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène) est fréquemment employé dans les structures mésoscopiques, tandis que le PEDOT:PSS (Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):Polystyrène sulfonate) est privilégié dans les architectures inversées. Pour le transport des électrons, le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) est couramment utilisé comme matériau d'électrode [1].

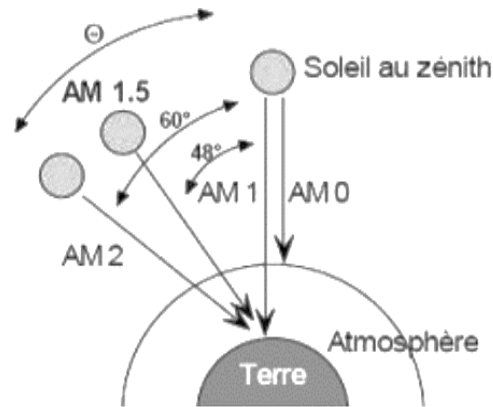
Dans ce chapitre, nous présentons un aperçu global des doubles pérovskites de type  $Ba_2InSbO_6$  et de leur potentiel dans les cellules solaires photovoltaïques inorganiques. Nous y décrivons le principe de fonctionnement, les différentes générations et types de cellules photovoltaïques associées, ainsi que les principales propriétés physiques de ce matériau. En complément, un schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque est présenté, suivi d'une analyse des avantages et des limites de l'énergie photovoltaïque en tant que source d'énergie renouvelable.

## 1.2 Spectre solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques nécessitent une bonne compréhension de la source d'énergie principale, à savoir le soleil. Le soleil, notre étoile la plus proche, se situe à environ 150 millions de kilomètres de la Terre. Il est principalement composé de 70 % d'hydrogène et de 28 % d'hélium. À son centre, des réactions de fusion thermonucléaire libèrent une grande quantité d'énergie sous forme de rayonnement. Le soleil effectue une rotation sur lui-même en environ 27 jours. Sa masse est  $33 \times 10^4$  fois plus grande que celle de la Terre, et son volume est plus d'un million de fois supérieur à celui de notre planète. Sa température à la surface, appelée la photosphère, avoisine les 6000 °C, tandis qu'au centre, elle atteint 15 millions de degrés, où se produisent les réactions de fusion thermonucléaire et la formation des photons. La puissance rayonnée par le soleil sous forme de rayonnement électromagnétique est estimée à  $1.8 \times 10^{14}$  kW. L'angle solide sous lequel le soleil est observé depuis la Terre est d'environ  $0.68 \times 10^{-4}$  sr. Cela signifie que notre planète intercepte environ deux milliardièmes du rayonnement émis par le soleil. Afin de comparer les performances des cellules photovoltaïques développées dans les divers laboratoires à travers le monde, la notion d'Air Masse (AM) a été introduite. Cette mesure permet d'évaluer la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle  $\theta$  du soleil par rapport au zénith [2]:

$$A = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.1)$$

Où  $\theta$  est l'angle que fait le soleil avec son zénith



**Figure 1.1** Radiation spectrale pour différents air masse [3]

### 1.3 Historique de l'énergie photovoltaïque

Depuis l'Antiquité, l'humanité est consciente de la puissance du Soleil, et il est fascinant d'observer comment son exploitation a évolué au fil des siècles. En réalité, l'utilisation de l'énergie solaire — qu'il s'agisse de la lumière ou de la chaleur — est bien plus ancienne qu'on ne l'imagine. De nombreuses civilisations anciennes vénéraient le Soleil comme une divinité. Un exemple célèbre remonte à 212 av. J.-C., lorsque le savant grec Archimède aurait utilisé l'énergie solaire pour tenter de repousser la flotte romaine. Selon la légende, il aurait employé des miroirs en bronze poli pour concentrer les rayons du Soleil et enflammer les navires ennemis à distance [4].

Il a fallu plusieurs décennies avant que les premières applications du photovoltaïque n'atteignent un stade de maturité technologique, permettant une diffusion de l'électricité à grande échelle. Voici quelques dates clés de l'histoire du photovoltaïque [4]:

- 1839: Le physicien français Edmond Becquerel découvre le phénomène par lequel la lumière solaire peut être convertie en courant électrique dans un matériau solide, ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque.
- 1875: Werner Von Siemens présente un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs à l'Académie des Sciences de Berlin. Toutefois, ce phénomène reste une simple curiosité scientifique jusqu'à la Seconde Guerre mondiale.
- 1905: Albert Einstein propose que la lumière puisse pénétrer les atomes et que la collision entre photons et atomes puisse libérer des électrons, produisant ainsi un courant électrique.

- 1912: Einstein est le premier à expliquer en détail le phénomène de l'effet photovoltaïque, ce qui lui vaudra le prix Nobel de physique en 1921.
- 1954: Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, développent une cellule photovoltaïque à haut rendement, à un moment où l'industrie spatiale naissante recherche des solutions énergétiques pour ses satellites.
- 1958: Une cellule photovoltaïque atteignant un rendement de 9 % est conçue. Les premiers satellites alimentés par l'énergie solaire sont lancés dans l'espace.
- 1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université du Delaware.
- 1983: La première voiture solaire parcourt 4 000 km en Australie.
- 1995: Le Japon et l'Allemagne lancent des programmes de toits photovoltaïques connectés au réseau, qui se sont généralisés depuis 2001.
- Aujourd'hui, la production mondiale d'électricité issue de l'énergie solaire atteint environ 185.9 TWh.

## 1.4 Cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs optoélectroniques conçus pour convertir l'énergie lumineuse en électricité grâce à un processus connu sous le nom d'effet photovoltaïque. Elles sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs, qui ont la particularité de conduire l'électricité dans certaines conditions, mais pas dans d'autres, ce qui permet de réguler efficacement un courant électrique. En raison de leurs propriétés électriques, ces matériaux peuvent agir à la fois comme des conducteurs (similaires aux métaux) et comme des isolants. Pour assurer leur bon fonctionnement, les cellules sont dopées avec des éléments spécifiques, tels que le phosphore pour le type n et le bore pour le type p. Des électrodes métalliques sont placées sur les deux faces de la cellule afin de recueillir les électrons et d'établir un circuit électrique. La face supérieure de la cellule est également traitée afin de maximiser l'absorption lumineuse, à travers des procédés comme l'application de couches anti-réflexion et de protections en verre. Enfin, les électrodes sur les deux faces de la cellule permettent de capter les électrons et d'assurer le bon fonctionnement du circuit [5].

## 1.5 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque se produit lorsqu'un matériau semi-conducteur dopé positivement ( $p$ ) et négativement ( $n$ ) absorbe des photons, générant ainsi un champ électrique interne permanent. Lorsqu'un photon entre en interaction avec un électron du matériau, il transfère son énergie ( $h\nu$ ), ce qui permet à l'électron de quitter sa bande de valence et d'être libéré. Une fois libéré, l'électron est influencé par le champ électrique présent dans le matériau. Sous l'effet de ce champ, les électrons se déplacent vers la surface supérieure, tandis que les "trous" (lacunes d'électrons) se dirigent vers la surface opposée. Des électrodes sont placées sur les faces supérieure et inférieure de la cellule pour capter les électrons et les diriger dans un circuit électrique. Un trou est créé à la surface supérieure afin de générer un courant électrique [6].

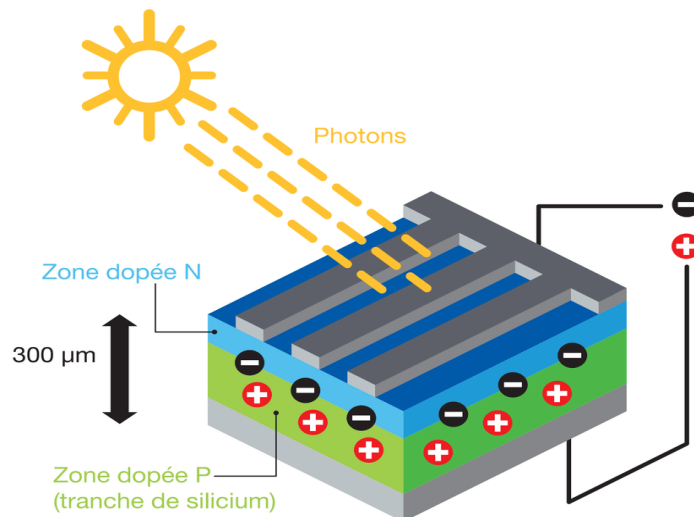


Figure.1.2 Schéma d'une jonction PN [5]

## 1.6 Conversion photovoltaïque

La conversion directe de l'énergie lumineuse, en particulier du rayonnement solaire, en énergie électrique a été rendue possible en 1954 grâce à la découverte de l'effet photovoltaïque. Cet effet repose sur les propriétés quantiques de la lumière, permettant ainsi la transformation de l'énergie incidente en courant électrique. La cellule solaire, ou photopile, constitue l'élément fondamental de ce processus de conversion photovoltaïque [7].

### 1.6.1 Energie solaire

L'énergie solaire désigne les méthodes permettant d'exploiter l'énergie du soleil, une source extrêmement puissante située à 146 millions de kilomètres de la Terre. Chaque année, 1,6 milliard de kW atteignent notre planète, mais seulement 40 % parviennent à sa surface, le reste étant réfléchi par l'atmosphère. Le rayonnement solaire est essentiel aux processus météorologiques et biologiques, fournissant 99.98 % de l'énergie climatique et étant indispensable à la vie sur Terre. Il peut également être converti en électricité, jouant ainsi un rôle clé dans les énergies renouvelables [8].

### 1.6.2 Rayonnement solaire

Le Soleil émet un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde s'étend de  $0.22 \mu\text{m}$  à  $10 \mu\text{m}$ . La figure (1.3) illustre la répartition énergétique spectrale de ce rayonnement. Ce dernier se répartit approximativement de la manière suivante : – 9 % dans la gamme des ultraviolets ( $<0.4 \mu\text{m}$ ), – 47 % dans la gamme visible ( $0,4$  à  $0,8 \mu\text{m}$ ), – 44 % dans la gamme des infrarouges ( $>0.8 \mu\text{m}$ ) [7].

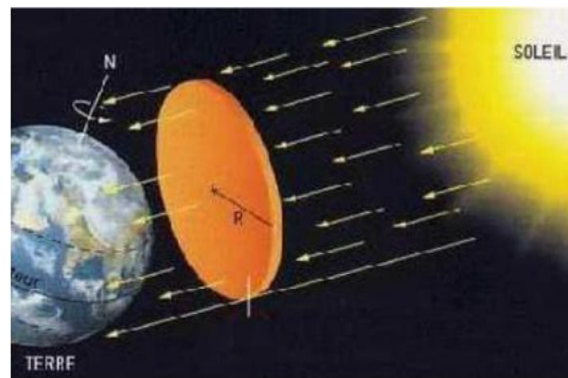


Figure.1.3 le rayonnement solaire [9].

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement avec une puissance moyenne de 1.37 kilowatt par mètre carré ( $\text{kW}/\text{m}^2$ ), avec une variation de  $\pm 3 \%$ , en fonction de la distance entre la Terre et le Soleil au cours de son orbite. Cependant, une partie de cette énergie est absorbée par l'atmosphère, ce qui fait que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement  $1200 \text{ W}/\text{m}^2$ . De plus, la rotation de la Terre et son inclinaison provoquent des variations de l'énergie disponible à un endroit donné en fonction de l'altitude, de l'heure de la journée et de la saison. Par ailleurs, les nuages, le brouillard, les particules atmosphériques et d'autres phénomènes météorologiques entraînent des fluctuations

horaires et quotidiennes du rayonnement solaire, qui peuvent le rendre plus ou moins intense, voire diffus [7].

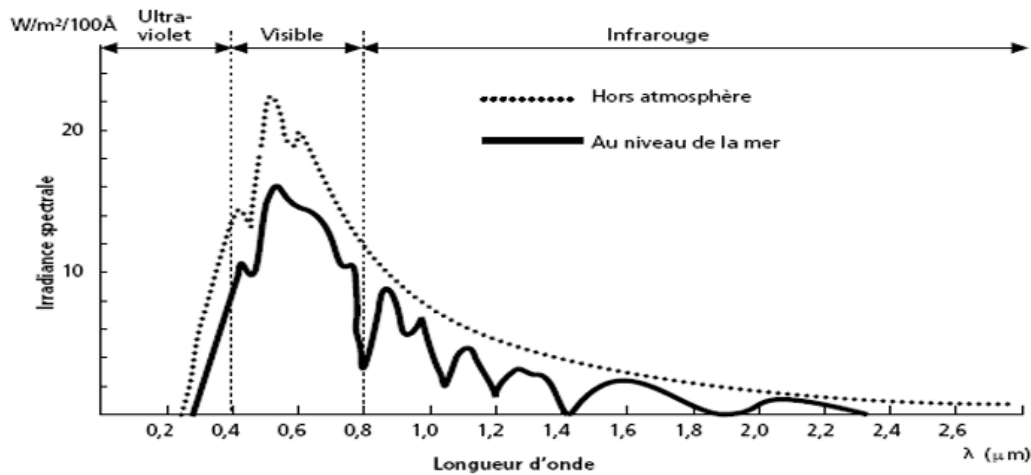


Figure.1.4 Analyse spectrale du rayonnement solaire [10].

L'exploitation du rayonnement solaire comme source d'énergie présente un défi spécifique. En effet, le rayonnement solaire n'est pas constant et ne peut être ni stocké ni transporté facilement. Ainsi, le concepteur d'un système utilisant cette énergie doit évaluer la quantité d'énergie solaire disponible à un emplacement donné, ainsi que les périodes pendant lesquelles cette énergie sera accessible.

Il y a quatre types de rayonnement :

**1.6.2.1 Rayonnement direct** : Il s'agit de l'énergie solaire qui atteint directement la surface de la Terre. Ce rayonnement peut être mesuré à l'aide d'un pyrhéliomètre.

**1.6.2.2 Rayonnement diffus** : Il s'agit du rayonnement émis par l'ensemble de la voûte céleste. Ce rayonnement résulte de l'absorption et de la diffusion d'une partie du rayonnement solaire par l'atmosphère, ainsi que de la réflexion par les nuages. Il peut être mesuré à l'aide d'un pyranomètre équipé d'un écran masquant le soleil.

**1.6.2.3 Rayonnement solaire réfléchi (Albédo du sol)** : Il s'agit du rayonnement réfléchi par le sol ou par les objets présents à sa surface. L'albédo peut être élevé lorsque le sol est particulièrement réfléchissant, comme dans le cas de l'eau ou de la neige.

**1.6.2.4 Rayonnement global** : Le rayonnement global correspond à la totalité des rayonnements reçus, incluant celui réfléchi par le sol et les objets présents à sa surface. Il est mesuré à l'aide d'un pyranomètre ou d'un solarimètre sans écran.

Il est important de noter que certains capteurs solaires concentrent le rayonnement solaire pour améliorer leur rendement sur une surface donnée. Cependant, ces capteurs à concentration ne peuvent fonctionner que si le rayonnement est direct. Dans les régions où l'ensoleillement diffus est dominant, leur efficacité est réduite, car le rayonnement diffus ne peut être focalisé en un point [11].

## 1.7 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

Comme mentionné précédemment, les performances de la cellule solaire sont illustrées par la courbe courant-tension  $I(V)$ . Celle-ci permet d'interpréter de manière claire les paramètres clés de la cellule solaire, tels que le courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert, le rendement de la cellule, le rendement quantique, les différentes résistances parasites et le facteur de forme.

### 1.7.1 Courant du court-circuit ( $I_{cc}$ )

Il s'agit du courant qui circule à travers la cellule solaire lorsqu'elle est exposée à un flux de rayonnement (photons) et que ses bornes sont court-circuitées ( $V=0$ ). Pour une distribution spectrale donnée, ce photo-courant augmente linéairement en fonction de l'intensité de l'illumination de la cellule, de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température. Dans le cas d'une cellule solaire idéale, le courant de court-circuit est identique au courant photovoltaïque  $I_{ph}$  [12].

### 1.7.2 Tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ )

Il s'agit de la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule lorsque celle-ci est en circuit ouvert, c'est-à-dire lorsque le courant est nul. Cette tension diminue avec la température et varie en fonction de l'intensité lumineuse. Dans le cas d'une cellule solaire idéale, la tension en circuit ouvert est exprimée par :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (1.2)$$

### 1.7.3 Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (FF) mesure l'efficacité de la cellule solaire. Il correspond au rapport entre la puissance délivrée ( $V_m$ ,  $I_m$ ) et la puissance idéale ( $V_{co}$ ,  $I_{cc}$ ). Il est exprimé par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (1.3)$$

Un FF proche de 1 (ou 100 %) indique une cellule très performante, bien que dans la pratique, les valeurs typiques varient entre 0.70 et 0.85 selon la technologie utilisée.

### 1.7.4 Rendement de conversion ( $\eta$ )

Ce rendement, exprimé en pourcentage, représente l'efficacité de la conversion en puissance. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule et la puissance lumineuse incidente  $P_{in}$ .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{P_{in}} \quad (1.4)$$

Où  $P_{in}$  est la puissance incidente de la lumière. Elle est égale à la puissance solaire qui est de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

### 1.7.5 Rendement quantique (QE)

Le rendement quantique indique la probabilité qu'un photon incident d'une longueur d'onde spécifique génère une paire électron-trou qui sera effectivement collectée par la cellule. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$QE(\lambda) = \frac{I_{ph}}{q\Phi_0(\lambda)} \quad (1.5)$$

Où  $I_{ph}$  est le photo-courant à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $q$  est la charge d'un électron, et  $\Phi_0(\lambda)$  est le flux de photons incidents à la longueur d'onde  $\lambda$ . Deux types de rendement quantique sont fréquemment utilisés pour les cellules solaires :

- Le rendement quantique externe, noté EQE (External Quantum Efficiency), qui prend en compte les pertes optiques, telles que la lumière non absorbée ou réfléchie.

- Le rendement quantique interne, ou IQE (Internal Quantum Efficiency), qui ne considère pas les photons transmis (absorption partielle) ni ceux réfléchis. Le rendement quantique interne et externe est liés par la relation suivante :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-R(\lambda)} \quad (1.6)$$

Où  $R(\lambda)$  est le coefficient de Réflexion.

Le rendement quantique, exprimé en fonction de la longueur d'onde des photons ( $\lambda$ ), représente le nombre d'électrons collectés par rapport au nombre de photons incidents ayant une longueur d'onde spécifique. En combinant cette courbe avec le spectre d'illumination, il est possible de déterminer le courant généré dans la cellule. De plus, cette courbe constitue un outil précieux pour identifier les couches ou interfaces de la cellule solaire responsables des pertes d'absorption. Le rendement quantique dépend principalement du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation et de l'efficacité de la collecte [13].

### 1.8 Principe de la convention photovoltaïque

Le principe de la convention photovoltaïque repose sur la transformation de l'énergie lumineuse en électricité grâce à des matériaux semi-conducteurs. Ce phénomène, appelé effet photovoltaïque, se produit lorsque les photons du rayonnement solaire frappent la surface d'une cellule solaire, libérant des électrons et produisant ainsi un courant électrique [4].

Ce phénomène repose sur l'effet photoélectrique, qui correspond à la capacité des photons à générer des porteurs de charge (électrons et trous) au sein d'un matériau. Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à un rayonnement de l'énergie adéquate, les photons absorbés transfèrent leur énergie aux électrons, provoquant leur passage de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui entraîne la formation de paires électron-trou. Si le dispositif est isolé, une différence de potentiel (photo-tension) apparaît aux bornes de la jonction. En revanche, s'il est relié à une charge électrique externe, un courant électrique circule spontanément sans qu'une tension externe ne soit appliquée. Ce principe constitue le fondement du fonctionnement des cellules photovoltaïques [14].

## 1.9 Qu'est-ce que la pérovskite

Les matériaux pérovskites sont des composés hybrides organiques-inorganiques caractérisés par une structure cristalline de formule générale  $ABX_3$ . Dans cette structure, A représenté un cation organique, B un cation métallique (souvent du plomb ou de l'étain), et X un anion, généralement un halogénure tel que l'iode, le bromure ou le chlorure. Contrairement aux métaux, les pérovskites appartiennent à une famille de matériaux cristallins possédant des propriétés particulières. Elles ne sont pas extraites sous forme de minéraux naturels, mais sont synthétisées à partir de leurs éléments précurseurs. Le plomb et l'étain, qui entrent dans leur composition, sont des métaux extraits de la croûte terrestre. Le plomb provient principalement de minerais comme la galène (PbS), tandis que l'étain est extrait de la cassitérite ( $SnO_2$ ). Les plus grandes réserves de plomb se trouvent en Australie, en Chine, aux États-Unis, au Pérou et au Mexique, tandis que l'étain est majoritairement extrait en Chine, en Indonésie, au Pérou, au Brésil et en Bolivie [15].

Les halogénures utilisés dans la synthèse des pérovskites proviennent de diverses sources. L'iode est extrait de gisements souterrains d'iodure de potassium ou d'algues marines, tandis que le brome et le chlore sont obtenus à partir de l'eau de mer, des lacs salés et des saumures souterraines.

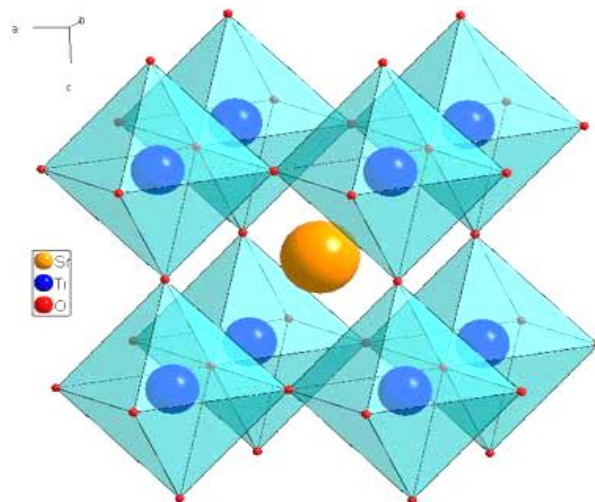


Figure 1.5 Structure de la pérovskite et ses dérivés [16].

La pérovskite est un matériau dont la structure cristalline suit la formule générale  $ABO_3$ , où A et B sont des cations. Pour mieux visualiser cette structure, on peut la décrire

en termes d'octaèdres  $\text{BO}_6$ , qui s'agencent en partageant leurs sommets dans les trois dimensions, formant ainsi un réseau symétrique et stable.

Les cations A se positionnent dans les cavités formées par 8 octaèdres  $\text{BO}_6$ , leur conférant une coordination avec 12 atomes d'oxygène, tandis que les cations B interagissent avec 6 atomes d'oxygène. Par exemple, dans le composé  $\text{SrTiO}_3$ , les atomes de Sr occupent le site A avec une coordination 12, tandis que les atomes de Ti prennent place dans le site B, avec une coordination 6.

De nombreux composés  $\text{ABO}_3$  présentent des variations structurales où la forme cubique idéale se transforme en une symétrie plus basse, comme les structures tétragonale, orthorhombique, entre autres [16].

## **1.10 Les propriétés des pérovskites**

Les caractéristiques exceptionnelles des cellules solaires à pérovskite sont principalement attribuées à leur structure cristalline unique et à leurs propriétés optoélectroniques [16].

### **1.10.1 Structure cristalline**

La structure cristalline des pérovskites joue un rôle crucial dans leurs propriétés optoélectroniques remarquables. Ces matériaux adoptent une organisation cubique, avec les cations A placés aux coins du cube, les cations B au centre, et les anions X occupant les centres des arêtes. Cette configuration particulière permet d'obtenir une bande interdite modulable et une absorption lumineuse élevée, des éléments clés pour maximiser l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire en électricité.

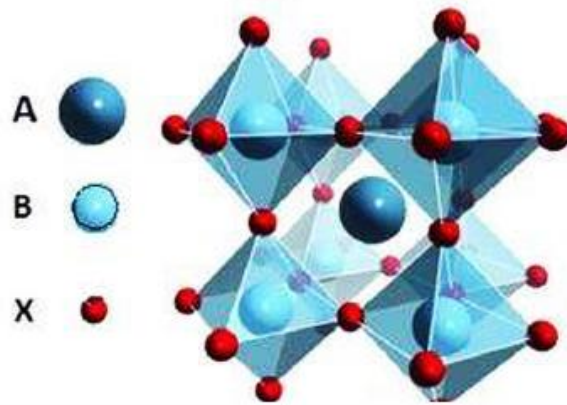


Figure 1.6 Structure cubique de la pérovskite [17].

### 1.10.2 Propriétés optoélectroniques

Les pérovskites possèdent des propriétés optoélectroniques exceptionnelles, telles qu'une forte absorption lumineuse, une longue longueur de diffusion des porteurs de charge et un nombre réduit de défauts cristallins, qui favorisent un rendement élevé dans les cellules solaires [16]:

**1.10.2.1 Absorption lumineuse élevée :** Grâce à leur coefficient d'absorption élevé, les pérovskites peuvent capter une large partie du spectre solaire, ce qui améliore l'efficacité des cellules solaires en maximisant l'énergie absorbée.

**1.10.2.2 Longueur de diffusion des porteurs de charge élevée :** Les porteurs de charge (électrons et trous) dans les pérovskites peuvent se déplacer sur de longues distances avant de se recombiner, ce qui augmente la probabilité qu'ils atteignent les électrodes et soient collectés, contribuant ainsi à un meilleur rendement des cellules.

**1.10.2.3 Faible densité de défauts cristallins :** Les pérovskites présentent un faible taux de défauts dans leur structure cristalline, ce qui diminue les risques de recombinaison des porteurs de charge et prolonge leur durée de vie. Cela se traduit par une meilleure performance des cellules solaires et une réduction des pertes énergétiques.

Ces propriétés permettent aux pérovskites de réaliser une conversion très efficace de l'énergie lumineuse en électricité [16].

## 1.11 Double Pérovskite

La double pérovskite est une variante de la structure pérovskite classique où l'un des sites cristallographiques (A ou B) est occupé par deux cations distincts de valences différentes. Ces matériaux se divisent en deux sous-familles : les composés ordonnés sur le site A (formule  $AA'B_2O_6$ ) et ceux ordonnés sur le site B (formule  $A_2BB'O_6$ ). Dans cette dernière catégorie, les cations B et B', souvent des métaux de transition, interagissent avec les anions oxygène pour former des octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$ , reliés entre eux par leurs sommets. Selon leur arrangement dans le réseau cristallin, on distingue trois structures principales : un agencement aléatoire, un agencement ordonné en couches alternées ( $BO_6 / B'O_6 / BO_6$ ) et un agencement tridimensionnel ordonné, où chaque octaèdre  $BO_6$  est uniquement entouré d'octaèdres  $B'O_6$ . Ces différentes configurations influencent les propriétés physiques et chimiques des doubles pérovskites, les rendant particulièrement intéressantes pour des applications en électronique, optoélectronique et catalyse [18].

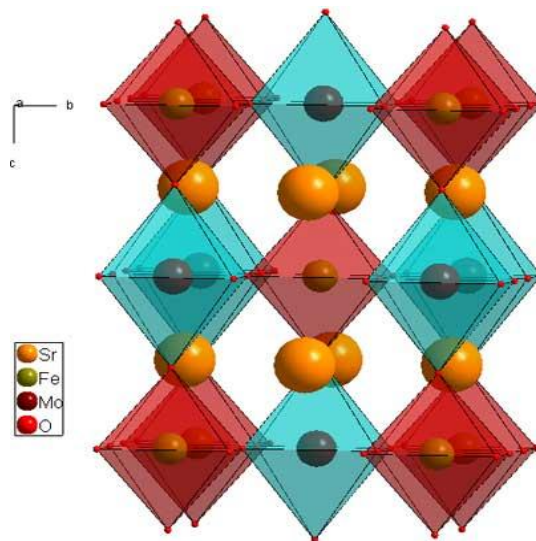


Figure 1.7 Double Pérovskites [16]

## 1.12 Structure cristalline et organisation des pérovskites simples et doubles

La pérovskite double idéale présente également une symétrie cubique, avec un paramètre de réseau équivalant au double de celui de l'aristo-type cubique simple  $ABX_3$ , étudié par Lavat et Baran [19].

La principale différence entre une pérovskite simple et une pérovskite double réside dans la disposition des métaux de transition aux sommets de la maille cristalline, comme illustré dans la figure 1.7 Dans une pérovskite simple, le même métal de transition est présent à tous les sommets, tandis que dans une pérovskite double, deux métaux différents alternent selon les trois axes cristallins définis par les arêtes du cube.

En fonction de l'organisation des octaèdres ( $\text{BO}_6$  /  $\text{B}'\text{O}_6$ ) au sein du cristal, trois types d'agencement peuvent être distingués :

- Agencement aléatoire, où les octaèdres sont répartis sans ordre spécifique.
- Agencement ordonné en couches alternées ( $\text{BO}_6$  /  $\text{B}'\text{O}_6$  /  $\text{BO}_6$ ).
- Agencement ordonné en alternance tridimensionnelle, où chaque octaèdre  $\text{BO}_6$  est entouré exclusivement d'octaèdres  $\text{B}'\text{O}_6$ , et vice versa.

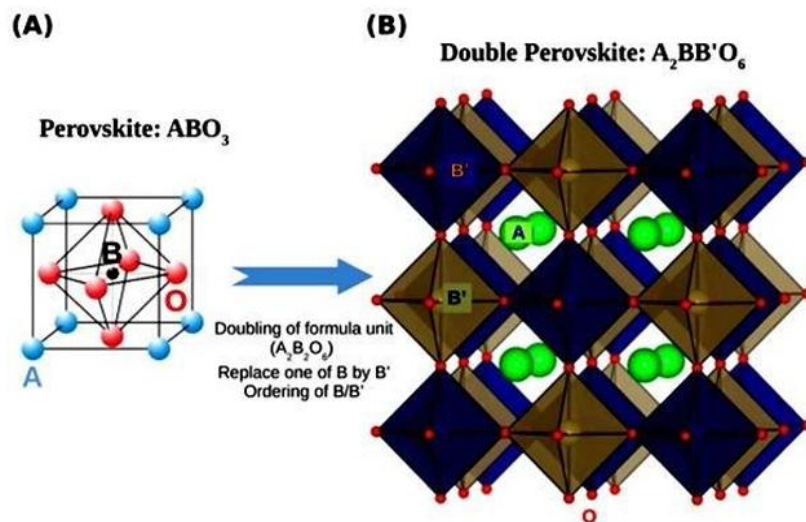


Figure 1.8 Représentation de la structure double pérovskite (B) dérivée de la structure pérovskite simple (A) [20].

### 1.13 Conclusion

Les matériaux pérovskites s'imposent aujourd'hui comme une alternative prometteuse dans le domaine des cellules photovoltaïques. Leur capacité à absorber efficacement la lumière, leur longévité accrue des porteurs de charge et leurs coûts de fabrication réduits en font des candidats de choix pour les technologies solaires de demain.

Néanmoins, leur déploiement à grande échelle reste conditionné par plusieurs défis. La stabilité des cellules, leur vulnérabilité aux conditions environnementales et la présence de métaux toxiques, tels que le plomb, constituent des freins majeurs nécessitant des solutions adaptées. L'optimisation des procédés de fabrication et l'exploration de nouvelles structures, comme les doubles pérovskites, sont des axes de recherche clés pour garantir leur viabilité industrielle.

En conclusion, les cellules photovoltaïques à base de pérovskites ouvrent des perspectives encourageantes pour le développement des énergies renouvelables. La poursuite des recherches et des innovations technologiques sera essentielle pour renforcer leur performance et assurer leur compétitivité sur le marché de l'énergie solaire.

## 1.14 Références bibliographique du chapitre 1

- [1] O. Ourahmoun, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2018.
- [2] A. Labadi, Mémoire De Master, Université Mohamed Khider De Biskra, 2022.
- [3].M. Trung Dang, Cellules Solaires Photovoltaïques Organiques à Base De Matériaux Réticulables, Université De Toronto, 2007.
- [4] B. Dahmani, C. Ameer, Mémoire de Master, Université Saad Dahlab De Blida, 2023.
- [5] M. Meghellet, L. Hocine, Mémoire De Master, Université Colonel Akli Mohand-Oulhadj De Bouira, 2018.
- [6] S. Boudrai, K. Ouadah, Mémoire De Master, Université Mohamed Boudiaf De M'sila, 2023.
- [7] S. Mekliche, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2017.
- [8].N. Toumi, I. Kouda, Mémoire de License, Université Badji Mokhtar De Annaba, 2021.
- [9] D. Kazi, Thèse Doctorat, Université Aboubaker Belkaid de Tlemcen, 2011.
- [10] A. Kanmogne, Energie Solaire Pour Le Développement de Télécommunication, Université de Dschang, 2012.
- [11] A. Borni, Mémoire Magister, Université Frères Mentouri de Constantine, 2009.
- [12] D. Diouf, Thèse De Doctorat, Université Paris-Sud 11, 2010.
- [13] M. Ouddah, Thème de Magister, Université Frères Mentouri de Constantine, 2009.
- [14] Y. Mebrak, Mémoire Magister, Université Aboubaker Belkaid De Tlemcen, 2011.
- [15] <https://www.discoverthegreentech.com/enr/energie-solaire/photovoltaique/perovskites/> (dernier accès, le 09/03/2025).
- [16] <https://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html> (dernier accès, le 10/03/2025).
- [17] M. Talha Masood, Films minces de dioxyde de titane compacts et sopporeux traitables par solution comme couches sélectives pour les électrons dans les cellules solaires à pérovskite, Université De Islamabad, 2020.
- [18] R. Reggam, Mémoire de Master, Université 8 MAI 1945 de Guelma, 2023.
- [19] M. Adjal, N. Hourri, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider De Biskra, 2022.
- [20] T. Saha Dasgupta, Pérovskites doubles avec des métaux de transition 3d et 4d/5d : des composés prometteurs, Centre national S.N. Bose pour les sciences fondamentales, Université de Kolkata, 2020.

***Chapitre 2***  
***Généralités sur la méthode FP-  
LAPW basée sur la DFT***

## 2.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux, plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique ont été développées et mises à la disposition des chercheurs en physique, en chimie ou en biologie :

- Les méthodes empiriques, qui reposent exclusivement sur des données expérimentales.
- Les méthodes semi-empiriques, qui s'appuient à la fois sur des résultats expérimentaux et sur des données théoriques fondamentales.
- Les méthodes *ab initio*, qui ne nécessitent que des données fondamentales pour effectuer les calculs.

Ces dernières années, les chercheurs ont mis au point des approches fondées sur des concepts purement théoriques, appelées méthodes de premier principe. Parmi celles-ci, trois grandes familles de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent de résoudre l'équation de Schrödinger :

- Les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], particulièrement utiles pour l'étude des bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes issues des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3], mieux adaptées à la description des bandes de conduction de type « s-p » dans les métaux simples.
- Les méthodes dites cellulaires, telles que les ondes planes augmentées (APW) [4] ou encore la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6], qui peuvent être utilisées pour une large variété de matériaux.

Par ailleurs, les méthodes linéarisées, mises au point par Andersen [7], comme les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales linéarisées de type "Muffin-Tin" (LMTO), permettent une réduction significative des temps de calcul.

## 2.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [7], constitue une amélioration notable de la méthode des ondes planes augmentées (APW) initialement introduite par Slater [4,8]. Avant d'entrer dans les détails, rappelons brièvement les principes de base de cette méthode.

### 2.3 La méthode des ondes planes augmentées APW

En 1937, Slater présente la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [4]. À proximité d'un noyau atomique, le potentiel ainsi que les fonctions d'onde adoptent une forme dite « Muffin-Tin » (MT), caractérisée par une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère MT de rayon  $R\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses. Par conséquent, les fonctions d'onde du cristal sont développées à l'aide de bases distinctes selon la région : des solutions radiales de l'équation sphères MT, et des ondes planes dans la région interstitielle.

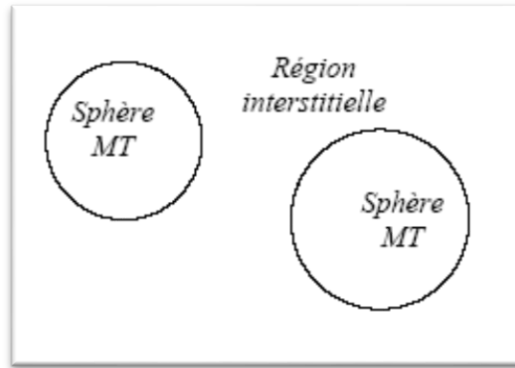


Figure 2.1 Potentiel « Muffin-in » (MT)

Alors la fonction d'onde  $\varphi(r)$  est de la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (2.1)$$

Où  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (2.2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$\left( (E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \right) \quad (2.3)$$

Une autre formulation consiste à considérer  $U_1$  et  $U_2$  comme des solutions radiales correspondant respectivement aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement entre ces fonctions est déterminé à partir de l'équation 2.3, puis évalué par intégration par parties. Dans ce contexte, Slater a introduit l'approximation muffin-tin pour modéliser le potentiel cristallin. Il a proposé une base adaptée à cette approximation, en soulignant que les ondes planes représentent les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est uniforme, tandis que les fonctions radiales sont appropriées lorsque le potentiel prend une forme sphérique. Cette approche est particulièrement efficace pour les matériaux présentant une symétrie cubique à faces centrées, mais sa précision diminue à mesure que la symétrie du cristal s'éloigne de ce cas idéal.

## 2.4. Equation de Schrödinger

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin repose sur l'équation fondamentale formulée par Erwin Schrödinger. Pour introduire ce formalisme, il convient de présenter l'équation de Schrödinger exacte, qui constitue une équation à plusieurs corps décrivant de manière rigoureuse les interactions entre les électrons et les noyaux. Toutefois, en raison de la complexité mathématique de cette équation, des approximations sont nécessaires pour en permettre la résolution pratique. Ainsi, en mécanique quantique, la stratégie adoptée pour traiter ce problème à N corps consiste à rechercher des solutions approchées de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_T \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i) = i \frac{\partial \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

Avec :

$\Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i, t)$  : est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

$H_T$  : L'hamiltonien totale, associe à un système possédant plusieurs particules en interaction.

$R_I$  : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i) \quad (2.5)$$

Où  $E$  représente l'énergie totale du système.

Le problème quantique d'un solide peut être exprimé sous la forme d'une équation de mouvement décrivant le comportement collectif de l'ensemble des particules constituant le cristal. Dans le cadre non relativiste, l'Hamiltonien exact d'un cristal est défini par les interactions électrostatiques entre les différentes particules, principalement les électrons et les noyaux ioniques. Ces interactions comprennent à la fois l'attraction entre les électrons et les noyaux, et la répulsion entre particules de même charge. L'ensemble de ces forces gouverne la dynamique du système à  $N$  corps et rend sa résolution exacte particulièrement complexe.

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (2.6)$$

Dans laquelle les termes de l'équation (I.3) correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons ( $m_e$  : est la masse d'électron) :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (2.7)$$

L'énergie cinétique des noyaux ( $M_n$  : est la masse de noyau) :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (2.8)$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.9)$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.10)$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.11)$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.12)$$

## 2.5 Principe de la méthode de FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW — *Linearized Augmented Plane Wave*), les fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) sont construites comme une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées

par rapport à l'énergie, évaluées à une énergie fixe  $E_l$ . Ces fonctions sont définies de manière similaire à celles de la méthode APW, mais la linéarisation autour de  $E_l$  permet d'éviter la dépendance explicite à l'énergie dans l'équation séculaire. Les fonctions de base obtenues doivent également satisfaire les conditions de continuité (de la fonction et de sa dérivée) aux frontières des sphères MT.

$$\Psi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm} + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{l(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (2.13)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.14)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = \dot{U}_l(\varepsilon, r) \quad (2.15)$$

Les coefficients  $B_{lm}$ , associés à la fonction  $U_l$ , sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Dans la méthode LAPW, les fonctions de base se comportent comme des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles, tout comme dans la méthode APW. Cependant, à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, les fonctions LAPW offrent une meilleure adaptation que celles de l'APW. En effet, lorsque l'énergie de linéarisation  $E_l$  diffère légèrement de l'énergie propre  $E$  de l'état étudié, une combinaison linéaire de la fonction radiale  $U_l$  et de sa dérivée  $\dot{U}_l$  permet une meilleure approximation de la solution que l'utilisation d'une seule fonction radiale, comme c'est le cas dans la méthode APW. Ainsi, on peut développer  $U_l$  autour de  $E_l$  sous la forme :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (2.16)$$

Où  $O((\varepsilon - E_l)^2)$  : représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette approche, la précision obtenue est légèrement inférieure à celle de la méthode APW. En effet, les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde sont proportionnelles à  $(\varepsilon - E_l)^2$ , tandis que celles affectant l'énergie propre sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^4$ .

## 2.6 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW, pour *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [18], aucune approximation n'est appliquée à la forme du potentiel ni à celle de la densité de charge. Ces grandeurs sont développées en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. C'est cette absence d'approximation qui justifie l'appellation « Full Potential ». Cette méthode garantit ainsi la continuité du potentiel à la surface des sphères de Muffin-Tin (MT), et le potentiel  $y$  est exprimé selon le développement suivant :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de sphère} \\ \sum_K K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (2.17)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.18)$$

### 2.6.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à  $N$  électrons, il est nécessaire de recourir à des méthodes approximatives permettant de reproduire avec une bonne précision les grandeurs physiques les plus significatives. Une approche plus moderne et sans doute plus puissante est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à déterminer la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode repose sur le postulat initialement proposé par Thomas [4] et Fermi [5], qui ont cherché à exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique, en représentant l'énergie cinétique à l'aide d'une fonctionnelle de cette dernière. Toutefois, dans leur modèle, les effets d'échange et de corrélation entre électrons étaient négligés. Cette lacune a ensuite été comblée par Dirac [6], qui a introduit une approximation pour l'énergie d'échange fondée sur la densité électronique.

### 2.6.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les bases du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur deux théorèmes fondamentaux formulés et démontrés par Hohenberg et Kohn [7].

Le premier théorème établit qu'il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ . Par conséquent, l'énergie totale du système dans son état fondamental peut être exprimée comme une fonctionnelle universelle unique de la densité électronique, selon la relation suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Où :

$\int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}$  : représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$ : Est une fonctionnelle de la densité  $\rho_0(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

Où :

$T[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  : est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : (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.

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'énergie de l'état fondamental  $E[\rho(\vec{r})]$  correspond au minimum global de la fonctionnelle d'énergie. La densité électronique qui réalise ce minimum est précisément la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r}) + \rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.21)$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est dite universelle, car elle s'applique à tout système contenant plusieurs électrons, indépendamment du potentiel extérieur. Si cette fonctionnelle était connue de manière explicite, il serait relativement simple d'utiliser le principe variationnel pour déterminer à la fois l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental, pour un potentiel donné.

Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit aucune indication sur la forme exacte de cette fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$ , ce qui constitue une des principales limites pratiques de cette approche.

Ce théorème implique qu'il suffit de connaître la densité électronique pour pouvoir déterminer l'ensemble des fonctions d'onde du système. Il s'agit là du principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Par ailleurs, Hohenberg et Kohn ont également démontré que la valeur minimale de cette fonctionnelle correspond à l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui permet d'atteindre cette valeur est précisément la densité exacte de l'état fondamental. Toutes les autres propriétés de cet état peuvent également être exprimées comme des fonctionnelles de cette densité.

## 2.7 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont développé une approche basée sur la DFT, dans laquelle ils transforment le système réel, constitué de  $N$  électrons interagissant, en un système fictif composé de  $N$  électrons indépendants, ayant la même densité électronique que le système réel. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour un système sans interaction sont déjà bien établies [8].

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également au système fictif. Ainsi, la fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\mathbf{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[C] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

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.

$V_{ext}$  : L'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux

Le choix de Kohn et Sham de considérer un système fictif de  $N$  électrons sans interaction conduit à la résolution de  $N$  équations de Schrödinger monoélectroniques. Ce choix permet de reformuler le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. En raison de cette interdépendance, ces équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En partant d'une densité électronique initiale approximative, un potentiel effectif est calculé. Ce potentiel est utilisé pour résoudre l'équation de Kohn-Sham (équation 2-22), ce qui permet d'obtenir une nouvelle densité électronique. À partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif est déterminé. Ce processus est ensuite répété itérativement jusqu'à l'atteinte de la convergence, c'est-à-dire lorsque la densité électronique obtenue devient égale ou très proche de celle de l'itération précédente, selon un critère de convergence préalablement fixé.

## 2.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ne fournit aucune information explicite sur la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Par conséquent, les approximations utilisées pour la définir doivent être suffisamment générales pour s'appliquer à une grande variété de systèmes.

Les interactions entre électrons donnent lieu à trois types d'effets distincts :

### 2.8.1 L'effet d'échange

L'effet d'échange Aussi appelé corrélation de Fermi, cet effet résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système électronique. Il n'impose qu'aucuns deux électrons de même spin ne peuvent occuper simultanément la même position spatiale, conformément au principe d'exclusion de Pauli. Cet effet ne dépend pas de la charge électrique des électrons, mais uniquement de leur statut quantique de fermions. La méthode Hartree-Fock tient compte naturellement de cet effet à travers l'utilisation du déterminant de Slater pour représenter la fonction d'onde.

### 2.8.2 La corrélation de Coulomb

Ce type de corrélation provient de la répulsion électrostatique entre électrons, modélisée par l'interaction de type :

$$\frac{1}{|r-r'|} \quad (2.23)$$

Contrairement à l'effet d'échange, cette interaction est indépendante du spin. Toutefois, elle est négligée dans l'approximation Hartree-Fock, ce qui limite la précision de cette méthode dans la description des interactions électroniques réelles.

### 2.8.3 La correction d'auto-interaction (self-interaction)

Elle découle du fait que, dans les modèles à particules indépendantes, chaque électron interagit artificiellement avec lui-même, ce qui introduit une erreur. Une correction d'auto-interaction est donc nécessaire afin d'assurer une évaluation correcte des interactions entre paires d'électrons. Dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation a aussi pour rôle de compenser la différence d'énergie cinétique entre le système réel (corrélé) et le système fictif (non corrélé), bien qu'ils partagent la même densité électronique. Cette différence découle de l'approximation faite sur l'indépendance des fonctions d'onde monoélectroniques.

À ce stade, il devient indispensable d'introduire des approximations pratiques de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les deux méthodes les plus utilisées sont :

- L'approximation de la densité locale (LDA)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

## 2.9 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, ou LDA) repose sur l'idée que les contributions d'échange et de corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de la densité électronique  $\rho(r)$  autour de la position de l'électron considéré. Autrement dit, cette approche considère un système non homogène comme s'il était localement homogène. Dans ce cadre, l'énergie d'échange-corrélation peut être exprimée de la façon suivante : (LDA) L'approximation de la densité locale (Local Approximation LDA) repose sur l'hypothèse :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.24)$$

Où  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ .

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.25)$$

Dans le cas des systèmes magnétiques, l'approximation LDA est généralisée en l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA – *Local Spin Density approximation*), où l'énergie d'échange-corrélation dépend des deux densités électroniques associées aux spins parallèles et antiparallèles, autrement dit des densités de spin "up" et "down".

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (2.26) peut être approximé par une somme de deux contributions. Un correspondant au terme d'échange l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

Où :

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : Fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : Fonctionnelle de corrélation.

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » est donné par :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.27)$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}$  peut, dans certains cas, être considérée comme constante. Cependant, dans la plupart des approches pratiques, elle est déterminée à partir de procédures de paramétrisation élaborées, telles que celles proposées par Wigner [11], Ceperley et Alder [12], Perdew et Zunger [13], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [14], ainsi que Perdew et Wang [10–15].

La LDA ainsi formulée s'est révélée remarquablement efficace, fournissant des résultats très satisfaisants dans de nombreux cas, comme l'illustre le tableau suivant [16].

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

Dans de nombreux cas, l'approximation LDA a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Toutefois, dans certaines situations, elle s'est révélée moins précise par rapport

aux données expérimentales. La majorité des améliorations apportées à la LDA sont fondées sur le principe de prendre en compte les variations locales de la densité électronique. C'est dans cette optique que le gradient de la densité a été introduit, menant au développement de l'approximation du gradient généralisé. Gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.28)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Les paramétrisations employées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) varient selon les auteurs. Parmi les plus connues, on peut citer celles proposées par Perdew et ses collaborateurs en 1992 et en 1996. Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus couramment utilisées étant celles de Perdew-Wang et Perdew-Burke-Ernzerhof.

## 2.11 Le formalisme de l'approximation mBJ

Cette dernière catégorie repose sur l'utilisation d'une approximation semi-locale appliquée à un potentiel atomique d'échange exact, accompagné d'un terme de criblage. Récemment, F. Tran et P. Blaha ont mis au point un potentiel local connu sous le nom de potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ). Il s'agit probablement du premier potentiel local capable de reproduire fidèlement les largeurs de bandes interdites observées expérimentalement. Le potentiel mBJ-LDA, tel que proposé par F. Tran, constitue une version paramétrée du potentiel optimisé de Becke et Johnson (BJ), conçue pour imiter la forme du potentiel d'échange exact des atomes, tout en y ajoutant l'énergie de corrélation issue de l'approximation LDA.

## 2.12 Le code du calcul Wien2K

La méthode FP-LAPW a été intégrée dans le code WIEN, un ensemble de programmes développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Ce code a permis d'étudier avec succès une grande variété de systèmes, notamment les supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules, ainsi que le gradient du champ électrique [17-18].

Plusieurs versions du code WIEN ont été publiées, parmi lesquelles WIEN97 [19], qui a ensuite été améliorée pour aboutir à la version WIEN2k (Figure 2.2) [20].

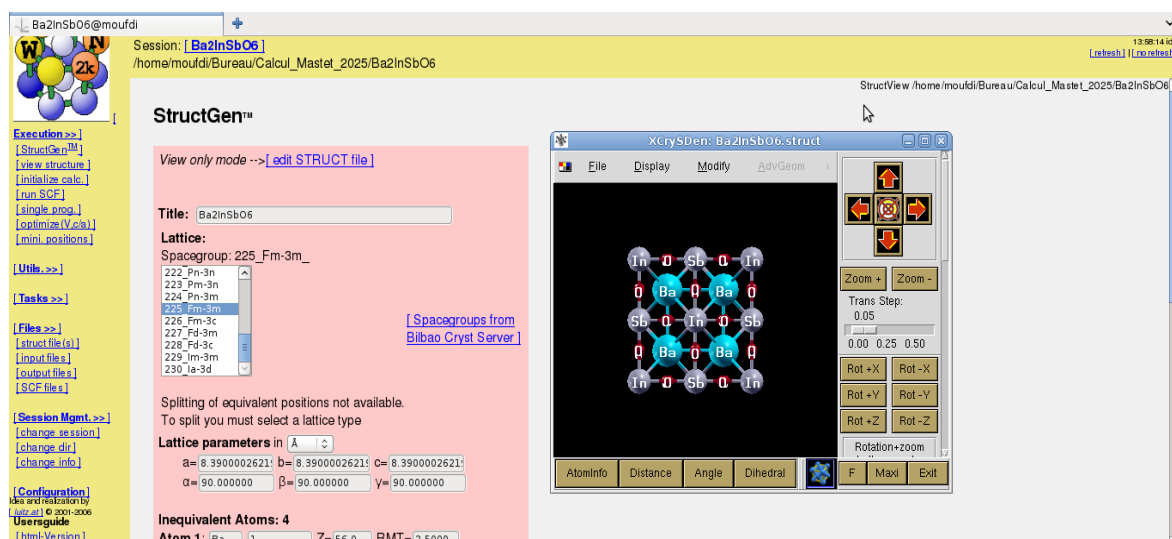


Figure 2.2 Interface graphique de code de calcul Wien2K

Le code WIEN se compose de plusieurs modules indépendants, reliés entre eux par un script C-Shell. Ces programmes peuvent être exécutés aussi bien sur une architecture séquentielle que sur une architecture parallèle. Le processus de calcul s'effectue en trois étapes principales :

### 2.12.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent:

- **NN**: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART**: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY**: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN**: il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

- **DSART**: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### 2.12.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE**: il calcule les états et les densités de coeur.
- **MIXER**: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

### 2.12.3 Détermination des propriétés physiques

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

## 2.13 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en lumière les fondements théoriques essentiels à la compréhension des propriétés électroniques des matériaux, en particulier les matériaux à structure pérovskite. À travers la présentation des méthodes de calcul de structure électronique, notamment la méthode FP-LAPW intégrée dans le code WIEN2k, il a été démontré que la précision des simulations repose largement sur la qualité des approximations utilisées pour le potentiel et la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), soutenue par les équations de Kohn-Sham et enrichie par des approches comme LDA, GGA et mBJ, constitue aujourd'hui un outil incontournable pour explorer et prédire les propriétés physiques des matériaux complexes. Ces méthodes permettent non seulement d'étudier les structures électroniques, mais également de fournir des informations précieuses pour la conception de nouveaux matériaux fonctionnels.

Ainsi, la combinaison des méthodes ab initio avec les structures cristallines des pérovskites offre un cadre puissant pour optimiser leurs performances dans les applications photovoltaïques. Cela ouvre la voie à des innovations ciblées, basées sur une compréhension fine des interactions atomiques et électroniques, favorisant le développement de cellules solaires à pérovskites plus efficaces, stables et respectueuses de l'environnement.

## 2.14 Références bibliographiques du Chapitre 2

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864(1964).
- [2] E. Schrödinger, Ann.Physik84, 361 (1926).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc.24, 89(1928)
- [5] V. Fock, Z. Phys.61, 126(1930); 62, 795(1930).
- [6] N. Richard, CEA/DAM-Directionnelle de France (2002).
- [7] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos.Soc.23, 542(1927).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev.B136, 864(1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [11] E. Wigner, Phys.Rev.46, 1001 (1934).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B23, 5048(1981).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [17] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 102 (2009) 226401.
- [18] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University,Viena (1997).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, «WIEN2k», Vienna University of Technology (2001).

***Chapitre 3***  
***Résultats et discussions***

### 3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie des propriétés physiques du composé  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ , un oxyde à structure double pérovskite. L'analyse porte sur plusieurs aspects fondamentaux, notamment : les propriétés structurales (telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée première), les propriétés électroniques (telles que la structure de bandes et les densités d'états totale et partielle), les propriétés optiques (incluant la fonction diélectrique complexe, la conductivité optique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption et la fonction de perte d'énergie),

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code WIEN2k, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation des effets d'échange-corrélation a été effectuée en utilisant deux approches : LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation).

Cette section est dédiée à l'interprétation des résultats obtenus et à leur comparaison avec les données théoriques ou expérimentales disponibles dans la littérature, en vue de valider la méthodologie utilisée et de mieux comprendre le comportement du composé étudié.

### 3.2. Détails de calcul

Au cours de notre étude, nous avons eu recours à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), s'inscrivant dans le cadre théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2]. Pour effectuer nos calculs, nous avons utilisé le code WIEN2k [3]. L'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4], ont été appliquées pour l'étude des propriétés structurales.

Afin d'obtenir des résultats plus précis concernant les propriétés électroniques et optiques, nous avons utilisé l'approximation EV-GGA, [5] ainsi que l'approche semi-locale modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [6], notamment dans la version TB-mBJ proposée par Tran et Blaha.

Les calculs ont été réalisés avec un paramètre  $R_{MT} \times K_{MAX} = 8$ , une expansion harmonique jusqu'à  $l_{max} = 10$ , une densité de charge tronquée à  $G_{max} = 12$  (a.u)<sup>-1</sup>, et un maillage dense de 1000 points-k selon la nature des propriétés étudiées. Les calculs ont été jugés convergents lorsque la variation de l'énergie totale restait inférieure à  $10^{-4}$  Ryd.

Les configurations électroniques pour le composé ternaire  $Ba_2InSbO_6$  à l'état fondamental sont :

- Ba :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$
- In :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$
- Sb :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$
- :  $1s^2 2s^2 2p^4$

### 3.3. Les propriétés structurales de $Ba_2InSbO_6$

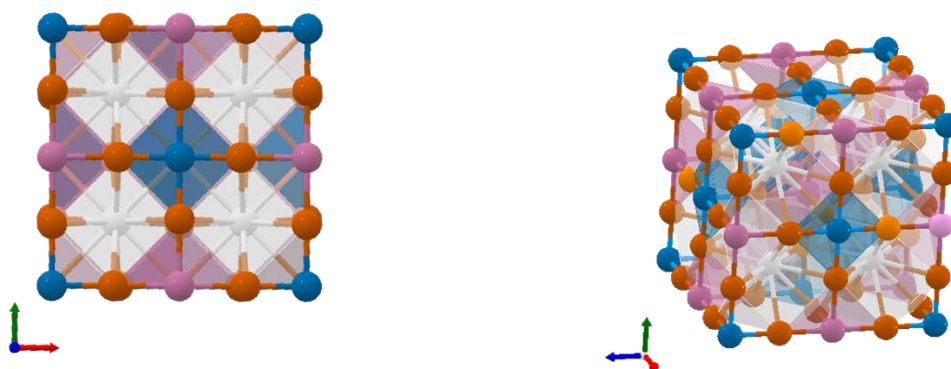
La recherche à haute pression sur les transformations de phases structurales et le comportement des matériaux sous compression, basée sur des calculs ou des mesures, est devenue très intéressante ces dernières années car elle permet de mieux comprendre la nature des théories de l'état solide.

Les arrangements géométriques des positions atomiques relaxées du composé quaternaire  $Ba_2InSbO_6$  sont résumés dans le Tableau 3.1. D'après la Figure 3.1, notre composé cristallise dans une structure cubique dérivée du type pérovskite, appartenant au groupe d'espace Fm-3m (225)

Dans cette structure, les ions  $Ba^{2+}$  forment des cuboctaèdres  $BaO_{12}$ , tandis que les cations  $In^{3+}$  et  $Sb^{5+}$  génèrent respectivement des octaèdres  $InO_6$  et  $SbO_6$ . Ces polyèdres partagent coins et faces sans inclinaison des octaèdres, révélant ainsi une symétrie cristalline élevée et une stabilité structurale notable.

**Tableau 3.1.** Les positions atomiques (coordonnées fractionnaires) de  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  .

Le composé	Positions atomiques
<b><math>\text{Ba}_2\text{InSbO}_6</math></b> ( $x, y, z$ )	$\text{Ba}_1$ : (0.25, 0.25, 0.25)
	$\text{Ba}_2$ : (0.75, 0.75, 0.75)
	In : (0.00, 0.00, 0.00)
	Sb : (0.50, 0.00, 0.00)
	$\text{O}_1$ : (0.50, 0.23, 0.00)
	$\text{O}_2$ : (0.50, 0.76, 0.00)
	$\text{O}_3$ : (0.76, 0.50, 0.00)
	$\text{O}_4$ : (0.23, 0.50, 0.00)
	$\text{O}_5$ : (0.00, 0.50, 0.23)
	$\text{O}_6$ : (0.00, 0.50, 0.76)

Figure 3.1. Structure cristalline (conventionnelle) des composés  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  .

La phase essentielle dans un calcul *ab-initio* consiste à déterminer les propriétés structurales des matériaux étudiés. La connaissance précise de ces propriétés structurales ouvre la voie à l'analyse de diverses caractéristiques physiques complémentaires, telles que les propriétés électroniques, optiques. Pour réaliser ces calculs, il est d'abord nécessaire de définir le paramètre de maille. Deux options s'offrent alors : utiliser la valeur expérimentale ou estimer cette valeur théoriquement en minimisant l'énergie totale d'une maille élémentaire du matériau. Aujourd'hui, il est possible de calculer cette énergie totale avec une bonne précision grâce à des approximations comme l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA ou PBEsol-GGA) ou encore l'approximation de la densité locale (LDA).

Dans le cadre de notre étude, nous avons employé le code de calcul Wien2K pour effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale en testant différentes valeurs du paramètre de réseau  $\alpha$ , proches de la valeur expérimentale. Afin de déterminer les paramètres d'équilibre, notamment le paramètre de réseau  $\alpha$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume. La courbe obtenue a ensuite été ajustée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [7], formulée comme suit :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} - V_0 \right) \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.1)$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B' = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

$B'$ : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3.3)$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

La Figure 3.2 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $Ba_2InSbO_6$ , calculée en utilisant les deux approximations : LDA et GGA. Ces courbes ont permis de déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre, notamment le paramètre de maille  $\alpha$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Les résultats obtenus ont été comparés à des données théoriques disponibles dans la littérature, et sont présentés dans le Tableau 3.2.

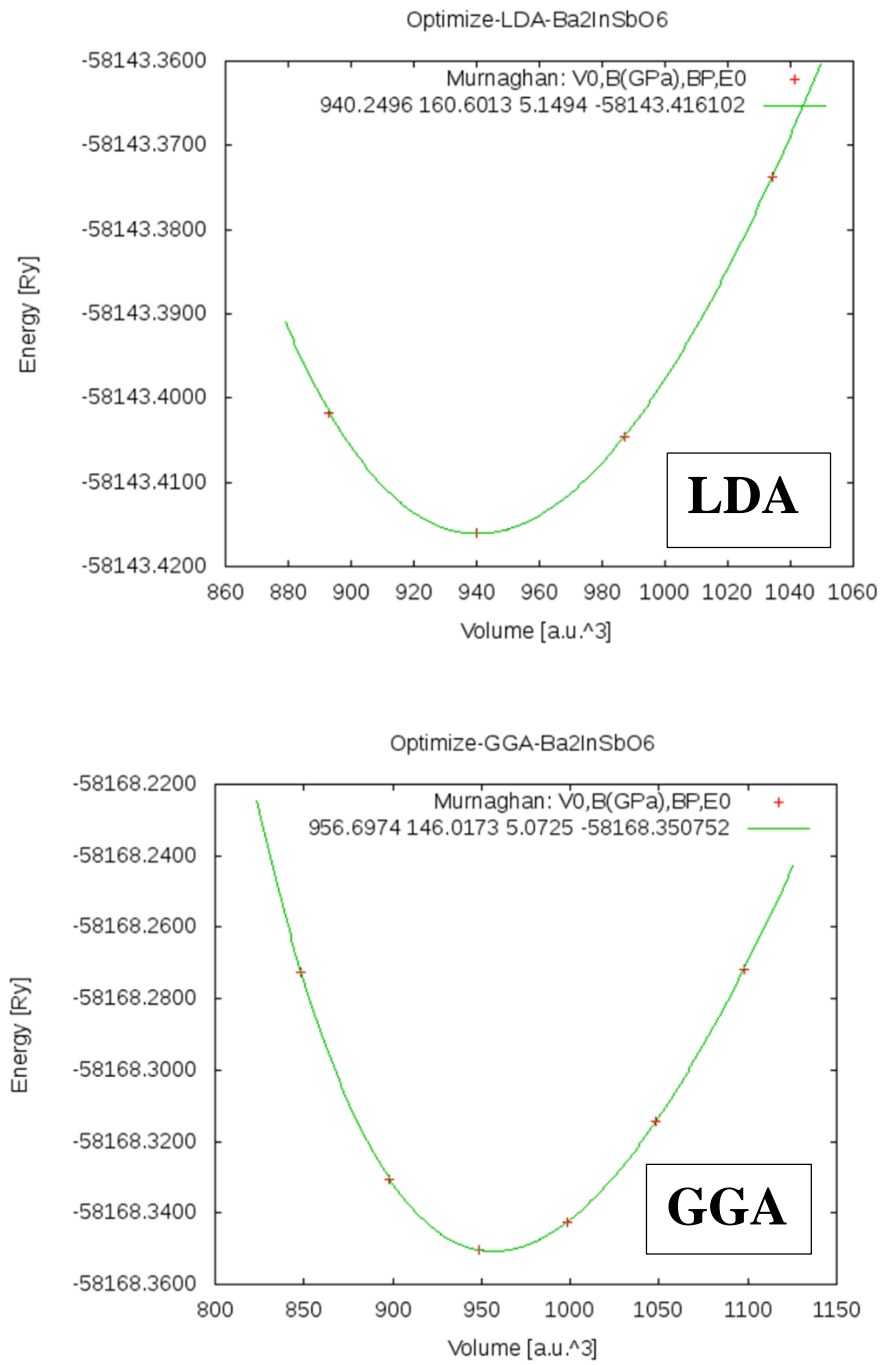


Figure 3.2. Énergie totale calculée en fonction du volume cellulaire unitaire pour  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  avec les 2 approximations LDA et GGA

Tableau 3.2. Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la LDA et la GGA des composés ternaires  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  .

<b>Ba<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub></b>		
<b>Approximations</b>	<b>Nos résultats</b>	<b>Autre travaux</b>
<b>LDA</b>	$a = 8.230 \text{ \AA}$ $B_0 = 160.6013 \text{ GPa}$ $B' = 5.1494$ $V_0 = 940.2496 \text{ u.a}^3$ $E_0 = -58143.416102 \text{ Ryd}$ $\Delta a(\%) = -2.023 \%$	$a = 8.40 \text{ \AA}$ [8]
<b>GGA</b>	$a = 8.227 \text{ \AA}$ $B_0 = 146.0173 \text{ GPa}$ $B' = 5.0725$ $V_0 = 956.6974 \text{ u.a}^3$ $E_0 = -58168.350752 \text{ Ryd}$ $\Delta a(\%) = -2.059 \%$	

Les paramètres du réseau optimisés sont donnés dans le Tableau 3.2, qui est en bon accord avec d'autres travaux théoriques [8]. On voit clairement que pour notre composé, les approximations LDA et GGA sous-estiment les paramètres du réseau. La valeur du module de compressibilité suggère que le  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  a un module de compressibilité élevé car ses valeurs sont 160.6013 GPa, 146.0173 GPa, GPa avec les approximations LDA et GGA respectivement.

L'analyse de l'erreur relative  $\Delta a$  met en évidence que la valeur du paramètre de maille calculée avec la LDA se rapproche davantage de la valeur expérimentale que celle obtenue avec la GGA. Ainsi, on peut considérer que la LDA offre une meilleure précision pour la modélisation des propriétés structurales de ce composé. Cette observation reflète les effets du choix de l'approximation d'échange et de corrélation, qui peuvent conduire à une surestimation ou une sous-estimation de la force des liaisons chimiques dans le système étudié.

### 3.4. Propriétés électroniques

La compréhension des propriétés électroniques d'un matériau est d'une importance fondamentale, car elle permet d'explorer en détail la nature des liaisons atomiques qui unissent ses constituants. Des propriétés telles que la structure de bande, la répartition de la densité d'états constituent des outils indispensables pour éclairer le comportement électronique du matériau.

#### 3.4.1. La structure de bandes

En physique de l'état solide, la théorie des bandes constitue un cadre fondamental permettant de décrire les niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons dans un matériau cristallin. Les électrons y occupent des plages d'énergie définies, appelées bandes d'énergie, séparées par des intervalles interdits — appelés bandes interdites — où aucune présence électronique n'est permise, sauf dans le cas des métaux où cette discontinuité peut être absente. Ce modèle aboutit à la notion de structure de bande, essentielle pour comprendre les propriétés électroniques des solides. Dans le cas d'un semi-conducteur ternaire, une première approximation de la structure de bande peut être obtenue à partir de celle d'un composé Rock-Salt ternaire analogue, en la projetant dans la zone de Brillouin propre aux semi-conducteurs ternaires (voir Figure 3.3). La représentation la plus pertinente des surfaces d'énergie accessibles aux électrons se fait dans l'espace réciproque, également appelé espace des vecteurs d'onde  $k$ .

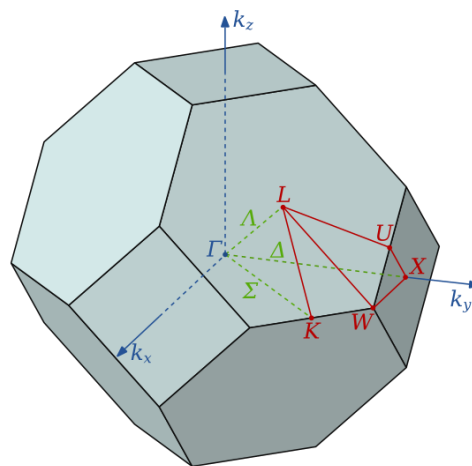


Figure 3.3. Représentation graphique de la première zone de *Brillouin*.

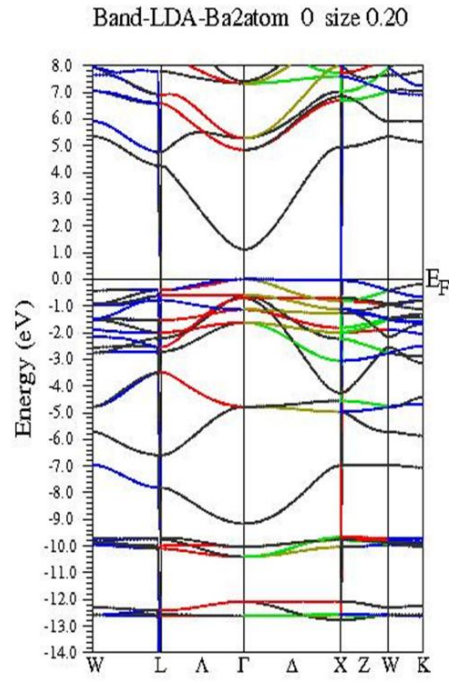


Figure 3.4. Structure de bande calculée pour  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  avec l'approximation LDA.

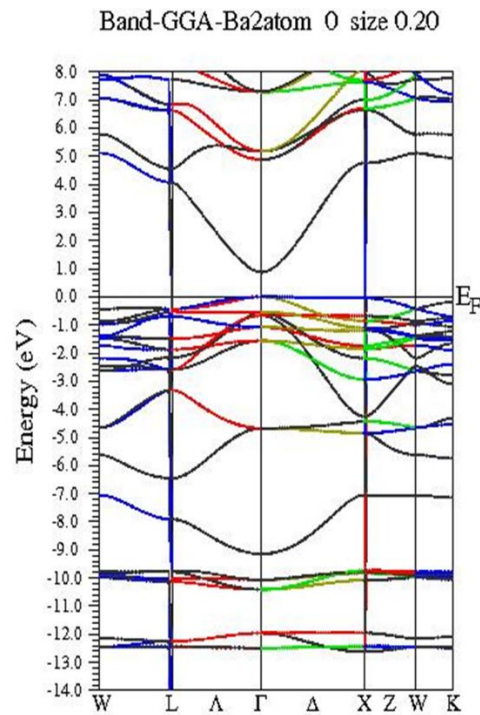


Figure 3.5. Structure de bande calculée pour  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  avec l'approximation GGA.

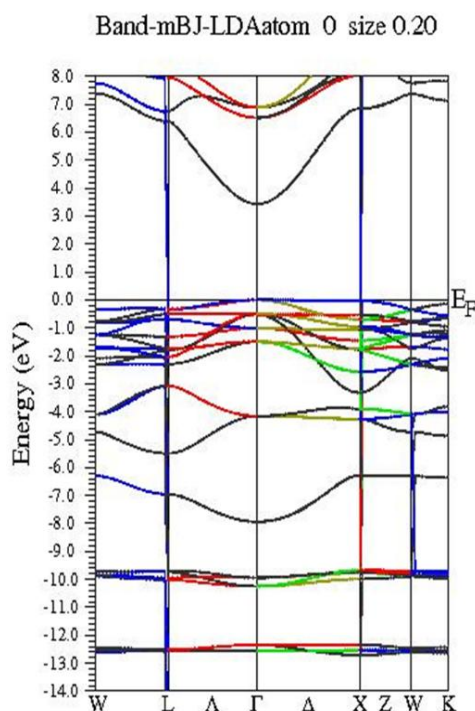


Figure 3.6. Structure de bande calculée pour  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  avec l'approximation mBJ-LDA.

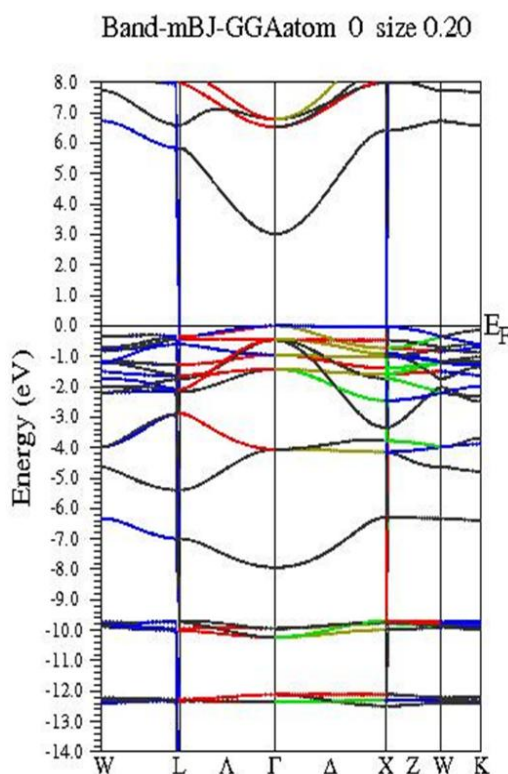


Figure 3.7. Structure de bande calculée pour  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  avec l'approximation mBJ-GGA.

Dans cette partie, nous avons étudié la structure de bande électronique du composé quaternaire de type double pérovskite en utilisant quatre types d'approximations pour le potentiel d'échange-corrélation : LDA, GGA, mBJ-LDA et mBJ-GGA, incluant la forme

modifiée proposée par Tran et Blaha (mBJ). Les structures de bande obtenues avec chacune de ces approximations ont été tracées et comparées. Les résultats montrent que, dans tous les cas, le matériau présente un **gap direct**, avec un maximum de la bande de valence et un minimum de la bande de conduction localisés au point  $\Gamma$ .

Tableau 3.3. Bande interdite calculée pour les oxydes double pérovskites  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  selon les approches LDA, GGA, mBJ-LDA et mBJ-GGA.

$\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$	LDA	GGA	mBJ-LDA	mBJ-GGA
Présent travail	1.114	0.873	3.427	3.018
Données théoriques	2.83 [8]			

Les valeurs des énergies de gap sont calculées par six approximations LDA, GGA, mBJ-LDA et mBJ-GGA et comparées avec la valeur de référence. Cependant, d'après les résultats du tableau 3.3, et les valeurs de l'erreur relative, il est clair que l'approximation mBJ-GGA donne des valeurs d'écart les plus proches des données théoriques, qui sont de 2.83 eV pour  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ .

### 3.4.2. La densité d'états (DOS)

La densité d'états électroniques (DOS) constitue un outil fondamental pour l'analyse de la structure de bande d'un matériau, car elle permet d'interpréter en profondeur la nature des liaisons chimiques et d'évaluer les propriétés de transport électronique. Il est également possible d'accéder à la densité d'états partielle (PDOS), qui renseigne sur les contributions orbitales spécifiques des différents atomes.

Dans cette étude, nous avons calculé la densité d'états totale et partielle du composé ternaire  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ , dans l'intervalle d'énergie allant de  $-15$  eV à  $15$  eV, en utilisant l'approximation TB-mBJ

Comme l'illustre la Figure 3.8, la bande de valence est principalement dominée par les états p de l'oxygène (O-p), avec une contribution notable des états d de l'indium (In-d), et de plus faibles apports des états s et p du baryum et de l'antimoine. On observe une hybridation significative entre les orbitales O-p et In-d, ce qui suggère une forte interaction chimique entre ces deux types d'atomes. Quant à la bande de conduction, elle présente une contribution conjointe des orbitales p de l'oxygène, s de l'antimoine, et d de l'indium, témoignant d'une nature mixte des états électroniques dans cette région.

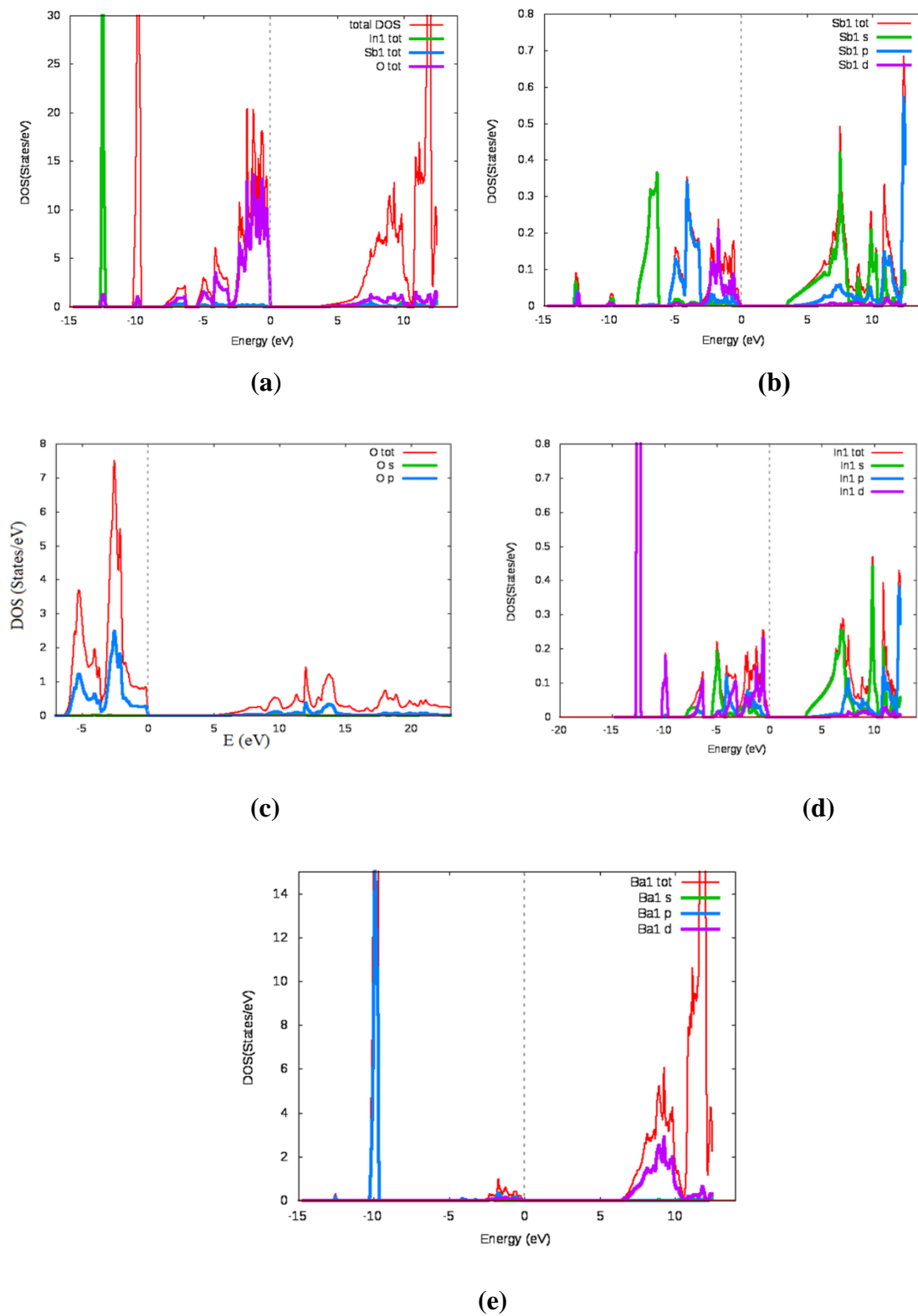


Figure 3.8. Densité d'états totale (a) et partielle (b, c d et e) calculées pour le composé ternaire  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  en utilisant l'approximation mBJ-LDA.

### 3.5. Propriétés optiques

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière constitue un outil essentiel pour l'étude des propriétés optiques des matériaux condensés. Le développement de dispositifs optoélectroniques performants nécessite des techniques de caractérisation optique avancées. La compréhension des propriétés optiques des semiconducteurs est fondamentale pour des applications telles que les lasers, LED, photodétecteurs et les cellules solaires.

Dans ce contexte, nous présenterons d'abord la fonction diélectrique en mécanique quantique, puis les relations liant ses composantes réelle et imaginaire à des grandeurs optiques clés : indice de réfraction  $n(\omega)$ , réflectivité  $R(\omega)$ , coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , conductivité optique  $\kappa(\omega)$  et les pertes d'énergie  $E_{\text{loss}}$ .

#### 3.5.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  traduit l'ensemble des phénomènes intrinsèques liés aux interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Elle se décompose en deux composantes fondamentales : la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  qui décrit la dispersion de la lumière dans le matériau, et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ , qui rend compte de l'absorption de l'énergie lumineuse [9] à savoir :

$$\mathcal{E}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.4)$$

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme [10] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi n^2 \omega^2} \sum \int \left[ M_{c,v}(k) \right]^2 \delta[\omega_{c,v}(k) - \omega] d^3k \quad (3.5)$$

A noter que l'intégrale est pour la première zone de *Brillouin*. Les éléments de la matrice des moments pour des transitions direct entre la bande occupée et la bande inoccupée est donnée par  $M_{c,v}(k)$  et  $\omega_{c,v}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  est l'énergie de transition. La partie réelle  $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$  peut être calculée à partir de la caractéristique de  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  en utilisant la relation de Kramer-Kroning [11] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (3.6)$$

À partir de ces deux parties de la fonction diélectrique, nous pouvons facilement extraire le reste des propriétés optiques, telles que ;  $n(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$ ,  $\kappa(\omega)$  et  $L(\omega)$ . La Figure 3.9 présente le tracé de la partie réelle de la fonction diélectrique.

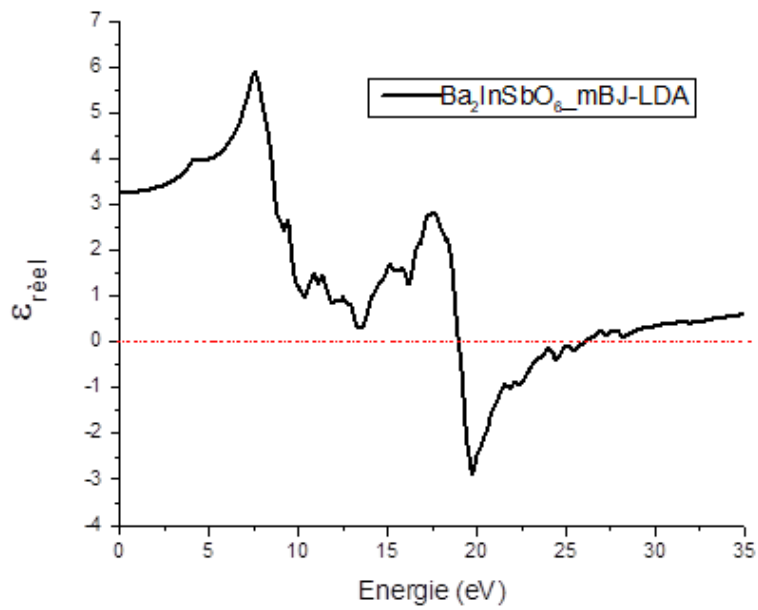


Figure 3.9. La partie réelle de la fonction diélectrique de  $Ba_2 InSbO_6$  en utilisant mBJ-LDA

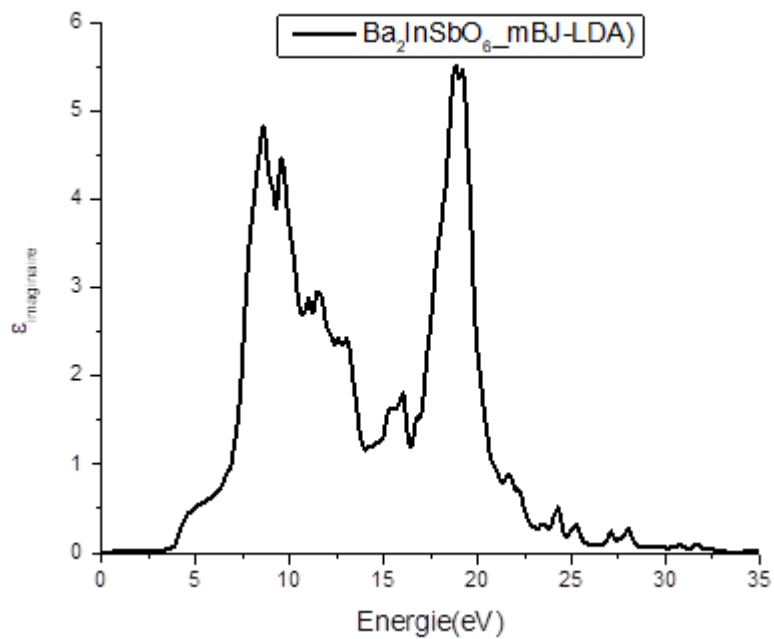


Figure 3.10. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $Ba_2InSbO_6$  en utilisant mBJ-LDA

La Figure 3.9 illustre l'évolution de la partie réelle de la fonction diélectrique. Le paramètre le plus significatif de cette composante réelle,  $\epsilon_1(\omega)$ , est sa valeur à fréquence nulle,  $\epsilon_1(0)$ , connue sous le nom de constant diélectrique statique. Celle-ci dépend fortement

de la valeur du gap énergétique  $E_g$ , qui est elle-même corrélée à l'indice de réfraction  $n$ . La valeur calculée de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  est également présentée. La Figure 3.10 montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé  $Ba_2InSbO_6$ . On observe un seuil d'absorption autour de 3.54 eV, ce qui correspond au gap optique de  $Ba_2InSbO_6$ .

### 3.5.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique important allié à l'interaction atomique microscopique. L'expression de ce facteur est définie par la relation suivante :

$$n(\omega) = \sqrt{[\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2]^{1/2} + \epsilon_1(\omega)} / 2 \quad (3.7)$$

Ce paramètre joue un rôle crucial dans les performances optoélectroniques des dispositifs tels que les guides d'ondes, les détecteurs et les cellules solaires. En effet, il permet d'évaluer la transparence des matériaux semiconducteurs face au rayonnement électromagnétique dans le domaine spectral. La figure (3.11) illustre l'évolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  du composé  $Ba_2InSbO_6$  en fonction de l'énergie des photons, jusqu'à 35 eV. On remarque que la valeur maximale de  $n(\omega)$  est atteinte à environ 7.5 eV, tandis que l'indice de réfraction statique  $n(0) = 1.78$  qui correspond à la valeur limite de  $n(\omega)$  lorsque l'énergie tend vers zéro.

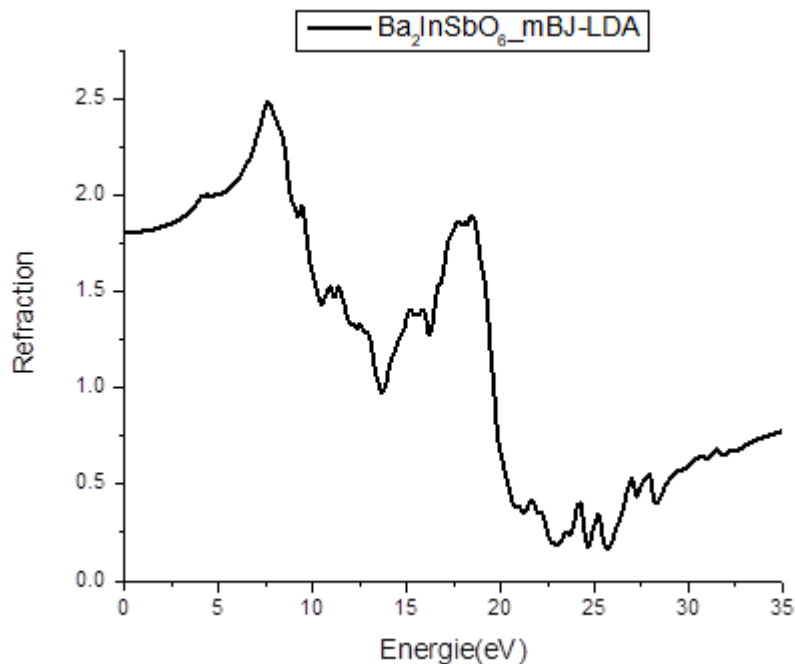


Figure 3.11. L'indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $Ba_2InSbO_6$  en utilisant mBJ-LDA.

### 3.5.4. Le spectre de réflectivité

La propagation de la lumière dans un matériau est généralement décrite à l'aide d'un formalisme optique reposant sur deux paramètres fondamentaux : les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. La connaissance de ces deux composantes permet de prédire le comportement de la lumière à l'interface d'un matériau. Cet indice complexe est exprimé par l'équation suivante :

$$R(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (3.8)$$

La réflectivité  $R(\omega)$  d'un milieu isotrope est donnée par l'expression (3.8). Il s'agit de l'un des paramètres clés dans l'étude des propriétés optiques linéaires, car il représente la fraction de l'énergie lumineuse réfléchiée à la surface d'un matériau semi-conducteur.

La Figure 3.12 présente le spectre de la réflectivité du composé  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  en fonction de l'énergie des photons, calculé en utilisant l'approximation mBJ-LDA. On observe que ce matériau possède une réflectance initiale relativement faible, débutant à un minimum d'environ 5.4 %. Le pic maximal de réflectivité atteint une valeur correspondant à une énergie de 22.5 eV, indiquant des transitions électroniques importantes entre les bandes d'énergie.

La réflectivité optique statique  $R(0)=0.08$  est définie comme la limite de  $R(\omega)$  lorsque la fréquence tend vers zéro. Les valeurs correspondantes ont été déterminées à partir des calculs ab initio.

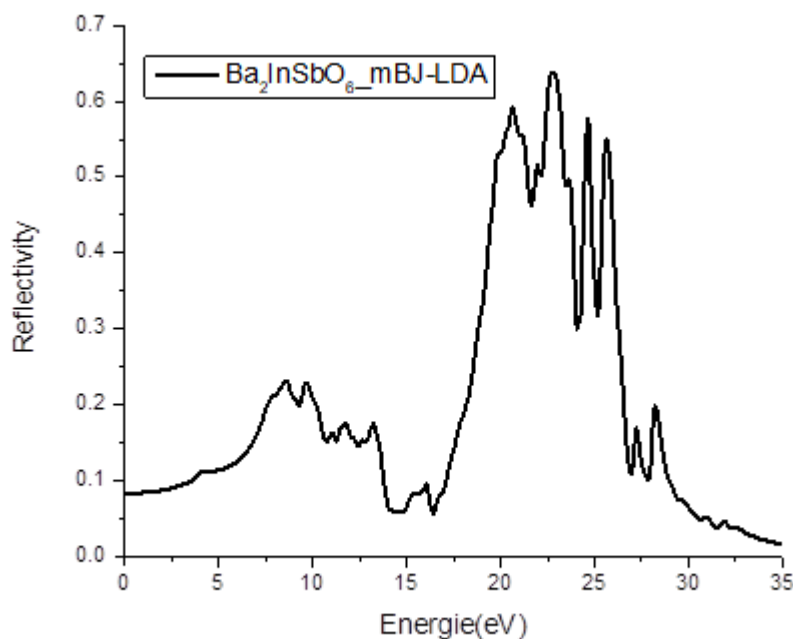


Figure 3.12. La réflectivité optique  $R(\omega)$  de  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  en utilisant mBJ-LDA.

### 3.5.5. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  décrit la capacité d'un matériau à absorber la lumière en fonction de la fréquence incidente. Ce paramètre dépend directement de l'énergie des photons. L'absorption a lieu lorsque l'énergie photonique du faisceau incident dépasse ou est égale à l'énergie de gap  $E_g$  du matériau. Le coefficient d'absorption est exprimé par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[ \sqrt{[\varepsilon_{réelle}(\omega)]^2 + \varepsilon_{imaginaire}(\omega)^2} - \varepsilon_{réelle}(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Autrement dit, ce paramètre quantifie la capacité d'un matériau à absorber la lumière incidente. Le coefficient d'absorption de l'oxyde ternaire  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  a été analysé en recourant à l'approximation mBJ-LDA, comme illustré à la Figure 3.13. Une nette augmentation du coefficient d'absorption est observée dans la région des basses énergies, atteignant un maximum à haute énergie. Le pic d'absorption se situe à 19,89 eV, avec une intensité élevée d'environ  $1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre met en évidence un pic prononcé dans la région ultraviolette, indiquant une forte absorption. Cette absorption marquée résulte des transitions interbandes entre des états électroniques de symétrie distincte. Ainsi, dans la région UV, le composé présente une capacité d'absorption optimale.

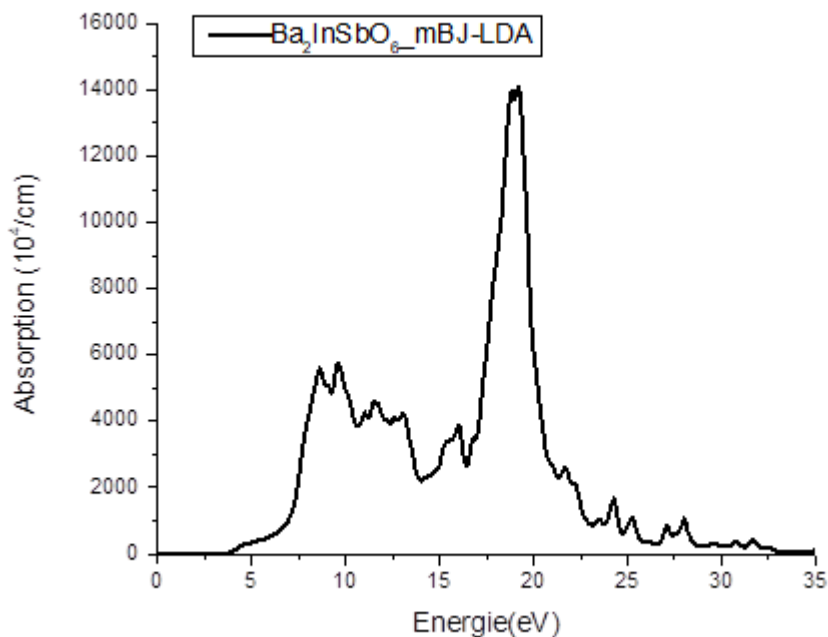


Figure 3.13. Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  des  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  en utilisant mBJ-LDA.

### 3.5.6. La conductivité optique

La variation de la conductivité optique  $\kappa(\omega)$  de l'oxyde ternaire  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ , calculée à l'aide de l'approximation mBJ, est représentée sur la Figure 3.14, dans la gamme d'énergie photonique allant jusqu'à 35 eV. La conductivité optique  $\kappa(\omega)$  est dérivée directement de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$ , selon l'expression suivante :

$$\kappa(\omega) = -(\omega / 4\pi)\epsilon(\omega) \quad (3.10)$$

Comme l'indique la Figure 3.13, plusieurs pics critiques apparaissent sur la courbe de  $\kappa(\omega)$ , reflétant des variations étroitement liées à la largeur de la bande interdite. Ces pics correspondent à des excitations plasmoniques collectives, résultant des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction.

### 3.5.7. La fonction de perte d'énergie

L'évaluation de la perte d'énergie subie par des électrons rapides traversant un matériau est essentielle. Elle est généralement décrite par la fonction de perte d'énergie, qui peut être dérivée de la fonction diélectrique complexe et s'écrit comme suit :

$$L(\omega) = \left(-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right) \quad (3.11)$$

Cela peut aussi être écrit comme suit :

$$L(\omega) = \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}\right) \quad (3.12)$$

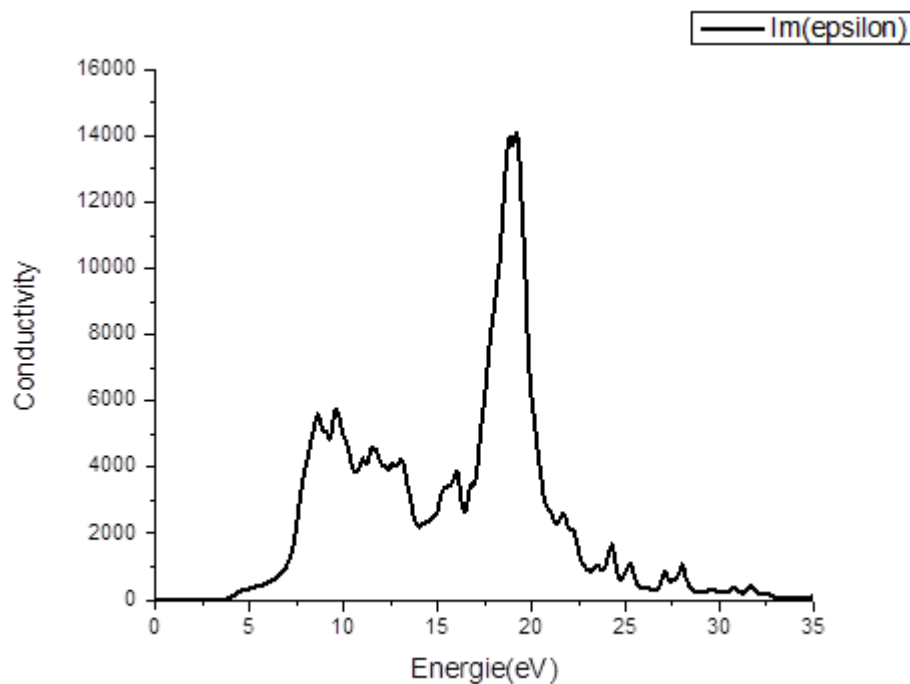


Figure 3.14. La conductivité optique de  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  en utilisant mBJ-LDA.

Comme l'illustre la Figure 3.15, les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la plage énergétique allant de 21.20 à 30 eV. Un pic intense apparaît à une énergie de 26 eV. Pour notre composé, on remarque que ce pic principal se manifeste lorsque la partie imaginaire de la fonction diélectrique,  $\epsilon_2(\omega)$ , est très faible, tandis que la partie réelle,  $\epsilon_1(\omega)$ , traverse de nouveau zéro.

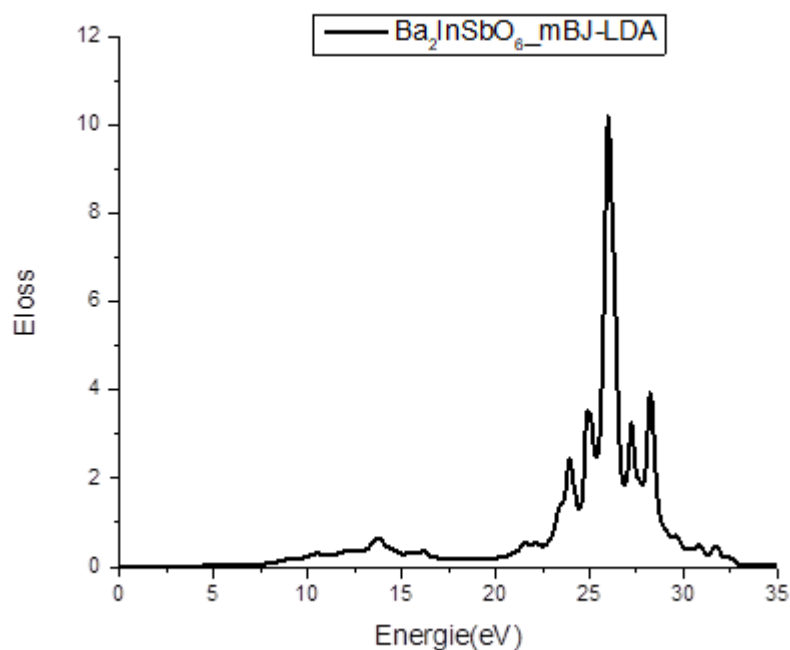


Figure 3.15. La fonction de perte d'énergie de  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  en utilisant mBJ-LDA.

### 3.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de mener une exploration détaillée des propriétés physiques du composé  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ , un oxyde à structure double pérovskite, en s'appuyant sur des calculs ab initio réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'utilisation du code WIEN2k, associée à différentes approximations (LDA, GGA, et mBJ), a permis de caractériser de manière rigoureuse les propriétés structurales, électroniques, optiques, ainsi que certains aspects élastiques et thermodynamiques du matériau. Les résultats obtenus confirment que  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  adopte une structure cubique de type pérovskite, dotée d'une stabilité cristalline remarquable. Les paramètres structuraux calculés sont en accord avec les données disponibles dans la littérature. Sur le plan électronique, la structure de bande met en évidence un gap direct, et l'approximation mBJ s'est révélée

particulièrement efficace pour fournir des estimations cohérentes avec les valeurs expérimentales du gap. L'analyse optique a mis en évidence une bonne transparence dans le visible et une forte capacité d'absorption dans le visible, conférant au matériau des propriétés intéressantes pour des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires. En conclusion, l'étude menée démontre que  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$  possède des caractéristiques physiques prometteuses, tant sur le plan théorique que pour des applications fonctionnelles. Elle confirme également la pertinence des méthodes de calcul utilisées, en particulier l'approximation mBJ, pour l'investigation des oxydes complexes à structure double pérovskite.

### 3.7. Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B*, B136 (1964) 864-871.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Review*, 140 (1965) 1133-1138.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, et al. ‘‘WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties’’ édité par K. Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, (2001).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, et al. *Physical Review Letters*, 77N°18 (1996) 3865-3868.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 45 N° 23 (1992)13244-13249.
- [6] A. D. Becke and E. R. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, 124N° 22 (2006)221101.
- [7] F. D. Murnaghan, ‘‘the compressibility of media under extreme pressures’’ *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30 N°9 (1944) 244-247.
- [8] Data retrieved from the Materials Project for Ba<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub> (mp-1206536) from database version v2025.02.12.post1
- [9] S.Boudrai , K.Ouadah, *Mémoire de Master*, Université Mohamed Boudiaf M’sila,2023
- [10] M. Hadjab, S. Berrah et al., *Optik* 127 (2016) 9280–9294.
- [11] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 2nd edition, Oxford University Press, 2010.

# ***Conclusion générale***

Ce mémoire a porté sur l'étude théorique approfondie des propriétés physiques du composé  $\text{Ba}_2 \text{InSbO}_6$ , un oxyde à structure double pérovskite, en s'appuyant sur des calculs ab initio réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). À travers les trois chapitres, un cheminement progressif a été suivi, allant des fondements théoriques à l'analyse détaillée des propriétés du matériau.

Dans le premier chapitre, un cadre général a été établi autour des oxydes à structure double pérovskite, matériaux connus pour leur grande diversité structurale et leurs propriétés multifonctionnelles (magnétiques, électroniques, optiques, thermiques). Ce chapitre a également présenté les bases théoriques nécessaires à la compréhension des calculs DFT, mettant en lumière leur pertinence pour l'étude des matériaux complexes.

Le deuxième chapitre a été consacré à la méthodologie et aux outils numériques utilisés. Le code WIEN2k, basé sur la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), a été employé pour effectuer les calculs. Cette méthode, reconnue pour sa grande précision, permet une modélisation rigoureuse de la structure électronique des matériaux. Plusieurs approximations de l'échange-corrélation ont été utilisées, notamment LDA, GGA et mBJ, afin d'évaluer leurs performances selon les différentes propriétés étudiées. Ce chapitre a permis de poser les bases computationnelles solides pour l'analyse du composé.

Le troisième chapitre a présenté et analysé les résultats obtenus. Il a été démontré que  $\text{Ba}_2 \text{InSbO}_6$  adopte une structure cubique stable de type double pérovskite, avec des paramètres structuraux en accord avec la littérature. Du point de vue électronique, le matériau est un semi-conducteur à gap direct, avec une largeur de bande estimée de manière réaliste grâce à l'approximation mBJ. L'étude optique a révélé une forte absorption dans l'ultraviolet et une bonne transparence dans le visible, suggérant des applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires ou les filtres optiques.

En résumé, les résultats obtenus dans cette étude confirment le fort potentiel du matériau  $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ , tant sur le plan théorique que pour des applications fonctionnelles. Ce travail a également démontré l'efficacité et la précision de la méthode FP-LAPW dans l'étude des oxydes complexes, ainsi que la pertinence de l'approximation mBJ pour la prédiction des propriétés électroniques. Cette étude constitue ainsi une base solide pour des investigations futures, tant expérimentales que théoriques, autour des matériaux pérovskites doubles à propriétés optoélectroniques avancées.

## Résumé :

Ce mémoire présente une étude théorique du composé  $Ba_2InSbO_6$ , un oxyde à structure double pérovskite, à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la DFT. Le premier chapitre introduit les propriétés des pérovskites doubles et les bases théoriques de la DFT. Le second détaille la méthodologie adoptée, notamment l'utilisation du code WIEN2k et de la méthode FP-LAPW avec diverses approximations (LDA, GGA, mBJ). Le troisième chapitre analyse les résultats obtenus :  $Ba_2InSbO_6$  adopte une structure cubique stable et présente un gap direct. Les propriétés optiques montrent une forte absorption UV et une bonne transparence dans le visible. Ces caractéristiques suggèrent un potentiel pour les applications optoélectroniques. L'approche mBJ s'est révélée la plus précise pour l'évaluation du gap. Ce travail confirme la fiabilité de la méthode FP-LAPW pour les oxydes complexes. Enfin, cette étude constitue une base pour de futures recherches expérimentales ou théoriques sur les pérovskites doubles.

## Abstract :

This thesis presents a theoretical study of the  $Ba_2InSbO_6$  compound, a double perovskite oxide, using *ab initio* calculations based on Density Functional Theory (DFT). The first chapter introduces the structural and multifunctional properties of double perovskites, along with the theoretical foundations of DFT. The second chapter outlines the computational methodology, employing the WIEN2k code and the FP-LAPW method with various exchange-correlation approximations (LDA, GGA, mBJ). The third chapter analyzes the results:  $Ba_2InSbO_6$  adopts a stable cubic structure and exhibits a direct band gap. Optical properties show strong UV absorption and good transparency in the visible range, suggesting potential for optoelectronic applications. The mBJ approximation provided the most accurate band gap estimation. The FP-LAPW method proved effective for modeling complex oxides. Overall, this study offers a solid foundation for future theoretical and experimental investigations on double perovskite materials.

## ملخص:

يتناول هذا العمل دراسة نظرية لمركب  $Ba_2InSbO_6$ ، وهو أكسيد ذو بنية بيروفسكايت مزدوجة، بالاعتماد على حسابات *ab initio* ضمن نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يستعرض الفصل الأول الخصائص البنوية والمتعددة الوظائف للبيروفسكايتات المزدوجة، إضافة إلى الأسس النظرية لـ DFT. أما الفصل الثاني فيعرض المنهجية المعتمدة باستخدام كود WIEN2k وطريقة FP-LAPW مع عدة تقريبات لتابع التبادل والارتباط (LDA)، GGA، (mBJ). الفصل الثالث يركز على تحليل النتائج، حيث تبين أن  $Ba_2InSbO_6$  يمتلك بنية مكعبة مستقرة وفجوة طاقة مباشرة. كما أظهرت الدراسة البصرية امتصاصاً قوياً في المجال فوق البنفسجي وشفافية جيدة في الضوء المرئي، ما يدل على إمكانية استخدامه في التطبيقات البصرية والإلكترونية. وقد أثبت التقريب mBJ دقته في تقدير فجوة الطاقة. تؤكد النتائج فعالية طريقة FP-LAPW في دراسة الأكاسيد المعقدة، وتشكل هذه الدراسة أساساً متيناً لأبحاث مستقبلية نظرية وتجريبية حول البيروفسكايتات المزدوجة.