

République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت  
Université d'Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Thème

## **Structure cristalline et propriétés optiques de double pérovskite inorganique à base d'alcalin et d'indium**

Soutenu le : 23/06/2025  
Présenté par : Elmequenni Noura

Devant le jury composé de :

Dr. BENZAIDI Ikram	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Président(e)
Dr. FEKIH Zakia	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Pr. NEBATTI ECH CHERGUI Abdelkader	Professeur	U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
Pr. TOUIA Amina	Professeur	U.B.B (Ain Temouchent)	Co-Encadrante

*Année universitaire 2024/2025*

# *Je dédie ce mémoire*

*À la mémoire de mon cher père, parti trop tôt mais qui reste à jamais vivant dans mon cœur.*

*Puisse ce travail être un humble hommage à tout ce qu'il m'a transmis.*

*À ma tendre mère,*

*Pour son amour inépuisable, ses sacrifices silencieux, et sa force qui m'a soutenue dans les moments les plus difficiles,*

*À mon fiancé,*

*Pour sa patience, son soutien et sa foi en moi, même dans les jours de doute.*

*À ma jumelle bien-aimée,*

*Compagne de vie depuis le premier souffle, pour sa complicité et sa présence inébranlable à mes côtés.*

# Remerciement

*Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes encadrateurs, **Pr. NEBATTI ECH-CHEGUI Abdelkader & Pr. TOUIA Amina**, pour leur soutien constant, leur encadrement précieux et leurs conseils avisés tout au long de la réalisation de ce mémoire. Leur expertise scientifique, leur disponibilité et leur rigueur m'ont permis de progresser dans mes recherches et d'approfondir mes connaissances en physique. Grâce à leurs encouragements et à leur accompagnement bienveillant, j'ai pu surmonter les difficultés rencontrées et mener à bien ce travail. Je leur suis également reconnaissant pour les échanges enrichissants que nous avons eus et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Leur passion pour la recherche et leur dévouement ont été pour moi une source d'inspiration constante.*

*J'exprime mes remerciements à **Dr. BENZAIDI Ikram** pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Dr. FEKIH Zakia** d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble des **enseignants du département de physique**, pour la qualité de la formation qu'ils m'ont offerte, ainsi que pour leur engagement et leur professionnalisme.*

*Je n'oublie pas mes **amis et collègues**, avec qui j'ai partagé de précieux moments de collaboration et de motivation.*

*Je remercie du fond du cœur **ma chère mère**, pour son amour, ses prières et son soutien indéfectible, dans les moments faciles comme dans les moments difficiles.*

*Une pensée pleine d'amour et de respect va à **la mémoire de mon père**, aujourd'hui décédé. Qu'Allah lui accorde Sa miséricorde infinie,*

*l'accueille dans Son vaste paradis, et fasse de sa tombe un jardin parmi  
les jardins du Paradis.*

*Puisse ce travail lui être dédié en guise de piété filiale.*

*Enfin, je tiens à remercier **mon fiancé**, pour sa patience, sa présence  
bienveillante, son soutien moral et ses encouragements constants, qui  
m'ont beaucoup aidée à garder confiance en moi et à persévérer  
jusqu'au bout.*

*À tous, je vous dis : **merci du fond du cœur.***

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<b>Figure.III.1.</b>	Structure cristalline du compose double pérovskite <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>	<b>36</b>
<b>Figure III.2</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b> , calculée par la <b>GGA-PBE</b>	<b>37</b>
<b>Figure.III.3</b>	La structure de bandes de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b> , obtenu par l'utilisation de la <b>mBJ-GGA</b> pour la structure régulière	<b>40</b>
<b>Figure III.4</b>	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b> , calculée par la <b>mBJ-GGA</b> pour la structure régulière	<b>43</b>
<b>Figure III.5</b>	Fonction diélectrique complexe de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b> (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique)	<b>46</b>
<b>Figure III. 6</b>	Indice de réfraction de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>	<b>48</b>
<b>Figure III. 7</b>	Atténuation optique de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>	<b>50</b>
<b>Figure III.8</b>	Réflectivité optique de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>	<b>53</b>
<b>Figure III.9</b>	Coefficient d'absorption de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b> .	<b>54</b>
<b>Figure III.10</b>	Conductivité optique de l'alliage <b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>	<b>57</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau III.1</b>	Les paramètres structuraux : paramètre du réseau $a_0$ , module de compressibilité $B_0$ et sa dérivé premier $B'$ . Obtenu par l'utilisation de la <b>GGA-PBE</b>	<b>38</b>
<b>Tableau III.2</b>	Energies des bandes interdites directs en eV, suivant les points de haute symétrie.	<b>40</b>

# TABLE DES MATIÈRES

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	8
Références bibliographiques	10
<b>CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</b>	
I.1.Introduction	12
I.2. Équation de Schrödinger et Hamiltonien exact du cristal	12
I.3. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	13
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	15
1.5. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	18
I.6. Conclusion	20
Références bibliographiques	21
<b>CHAPITRE II : WIEN2K et LA METHODE (FP-LAPW)</b>	
II.1.Introduction	24
II.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	24
II.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	24
II.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>LAPW</i> )	25
II.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ( <b>FP- LAPW</b> )	25
II.6. Description et utilisations du code <i>WIEN2K</i>	26
II.7.Conclusion	30
Références bibliographiques	31
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction	33
III.2. Les Propriétés Structurales	34
III. 3. Les Propriétés Electroniques	38
III. 4.Les Propriétés Optiques	44
Références bibliographiques	59
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	63



# INTRODUCTION GENERALE



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

La science des matériaux est une discipline interdisciplinaire qui étudie les propriétés physiques, et structurales des matériaux pour développer des applications technologiques innovantes. Elle s'appuie sur des concepts issus de la physique, et de l'ingénierie pour concevoir des matériaux aux performances améliorées.

Les matériaux cristallins, caractérisés par une organisation atomique périodique et ordonnée, jouent un rôle clé dans cette discipline. Leur structure cristalline influence directement leurs propriétés physiques, telles que la conductivité électrique, la réponse optique et la conductivité thermique.

Les méthodes ab-initio, également appelées méthodes de premiers principes, sont des approches théoriques qui permettent de prédire les propriétés des matériaux en se basant uniquement sur les lois fondamentales de la physique quantique. Ces méthodes ne nécessitent aucune donnée expérimentale préalable et reposent sur la résolution des équations de Schrödinger pour les électrons dans un système cristallin.

Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est l'une des plus utilisées. Elle permet de calculer les propriétés électroniques, structurales et optiques des matériaux avec une grande précision [1]. Ces techniques sont particulièrement utiles pour explorer de nouveaux matériaux et comprendre les mécanismes sous-jacents à leurs propriétés.

Les pérovskites, découvertes en 1839 par Gustav Rose, tirent leur nom du minéralogiste russe Lev Perovski. La structure pérovskite classique est représentée par la formule  $ABX_3$ , où A et B sont des cations de tailles différentes, et X est un anion (généralement de l'oxygène ou un halogène).

Les doubles pérovskites, de formule générale  $A_2BB'X_6$ , constituent une sous-famille de matériaux offrant une plus grande flexibilité chimique. Cette structure permet de combiner différents cations B et B', ce qui ouvre la voie à des propriétés physiques ajustables et à des applications variées. Initialement étudiées pour leurs propriétés magnétiques et ferroélectriques, les doubles pérovskites suscitent aujourd'hui un intérêt croissant pour leurs performances en optoélectronique et en thermoélectricité.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Le composé  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  est un exemple notable de double pérovskite. Il se distingue par sa structure cristalline stable et ses propriétés optiques prometteuses. Sa capacité à absorber et à émettre de la lumière, ainsi que ses propriétés semi-conductrices, en font un candidat idéal pour des applications en optoélectronique [2].

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique peut être modulée par des facteurs tels que la température, la lumière ou le dopage chimique. Ils sont à la base de nombreuses technologies modernes, notamment les transistors, les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes (LED) [3].

Dans le domaine de l'optoélectronique, les matériaux comme  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés optiques. Leur capacité à absorber une large gamme de longueurs d'onde et à minimiser la recombinaison des porteurs de charge les rend adaptés à des applications telles que les capteurs de lumière et les dispositifs d'émission lumineuse [4].

La thermoélectricité exploite la capacité des matériaux à convertir la chaleur en électricité. Cette propriété est cruciale pour des applications de récupération d'énergie et de refroidissement écologique. Les doubles pérovskites, grâce à leurs propriétés électroniques et thermiques modulables, sont activement étudiés pour leur potentiel dans ce domaine [5].

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIES:

1. Peter E Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical review B* 50 (24), 17953 (1994).
2. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters* 77 (18), 3865 (1996).
3. Martin A Green and Stephen P Bremner, "Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics," *Nature materials* 16 (1), 23-34 (2017).
4. Li-Dong Zhao, Gangjian Tan, Shiqiang Hao, Jiaqing He, Yanling Pei, Hang Chi, Heng Wang, Shengkai Gong, Huibin Xu, and Vinayak P Dravid, "Ultra-high power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe," *Science* 351 (6269), 141-144 (2016).
5. Tao Zuo, Fangfang Qi, ChiYung Yam, and Lingyi Meng, "Lead-free all-inorganic halide double perovskite materials for optoelectronic applications: progress, performance and design," *Physical Chemistry Chemical Physics* 24 (44), 26948-26961 (2022).



CHAPITRE I : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE  
DE La DENSITÉ



### 1.1. Introduction :

La modélisation des systèmes quantiques constitue un défi majeur en physique. L'équation de Schrödinger permet de décrire le comportement des particules quantiques, mais sa résolution exacte est complexe, voire impossible pour des systèmes à plusieurs corps. Face à ces difficultés, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional Theory) s'est imposée comme une approche efficace pour étudier les propriétés électroniques de la matière [1].

La **DFT** repose sur l'idée que **l'énergie totale** d'un système quantique **peut être exprimée en fonction de la densité électronique**, plutôt qu'en fonction de la fonction d'onde complète [2]. Cette approche réduit considérablement la complexité du problème, rendant possible l'étude des systèmes de grande taille.

Développée à partir des principes de la mécanique quantique, la **DFT** a connu un essor considérable avec l'introduction des approximations pratiques telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3].

Ce chapitre présente les fondements de la **DFT** en débutant par un rappel de l'équation de Schrödinger et de l'Hamiltonien d'un cristal. Nous examinerons ensuite les principales approximations permettant de simplifier sa résolution, en mettant l'accent sur l'approximation de Born-Oppenheimer [4] et la méthode de Hartree-Fock [5,6]. Ces notions sont essentielles pour comprendre le développement de la **DFT** et ses applications.

### 1.2. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER ET HAMILTONIEN EXACT DU CRISTAL :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique, permettant de décrire l'évolution temporelle et l'état stationnaire d'un système quantique. Pour un système à plusieurs électrons, elle s'exprime sous la forme suivante :

$$\hat{H} \Psi (r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi (r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{I.1})$$

Où  $\hat{H}$  : est l'Hamiltonien du système,  $\Psi$  : la fonction d'onde totale et  $E$  : l'énergie du système.

Dans un cristal, l'Hamiltonien exact tient compte des interactions entre les électrons et les noyaux, ainsi que des interactions électroniques mutuelles. Il se décompose en plusieurs termes :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{I.2})$$

$\hat{T}_e$  : Énergie cinétique des électrons

$\hat{T}_n$  : Énergie cinétique des noyaux

$\hat{V}_{ee}$  : Interaction électron-électron

$\hat{V}_{en}$  : Interaction électron-noyau

$\hat{V}_{nn}$  : Interaction noyau-noyau

En cristallographie et en physique de l'état solide, l'étude de l'Hamiltonien permet de mieux comprendre la structure électronique des matériaux et leurs propriétés optiques. La résolution exacte de cette équation est souvent inabordable, d'où la nécessité d'introduire des approximations pour la rendre exploitable en pratique [7].

### 1.3. APPROXIMATIONS PROPOSEES POUR RESOUDRE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

#### 1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer repose sur l'idée que **les noyaux, étant beaucoup plus lourds que les électrons**, se déplacent plus lentement. Cette hypothèse permet de découpler les mouvements électroniques et nucléaires, simplifiant ainsi l'équation de Schrödinger en la résolvant d'abord pour les électrons, puis pour les noyaux [4].

Mathématiquement, elle se traduit par la factorisation de la fonction d'onde

$$\Psi(r, R) \approx \Psi_e(r, R) \times \chi_n(R) \quad (\text{I.3})$$

Cette approximation est largement utilisée en physique quantique et en physique de l'état solide. Elle constitue une étape clé dans l'application de la DFT. Permettant de traiter séparément la dynamique électronique et la dynamique nucléaire dans les simulations des matériaux.

### 1.3.2. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK :

L'approximation de Hartree-Fock introduit une approche variationnel pour **prendre en compte l'interaction entre les électrons**. Elle repose sur l'utilisation d'une **fonction d'onde antisymétrique** construite sous forme de déterminant de Slater [5,6]. Cette approche permet de capturer partiellement les effets de l'interaction électronique en moyennant les interactions individuelles.

Toutefois, **elle n'inclut pas l'effet de la corrélation électronique**, qui est crucial pour une description plus précise. Cette limitation a conduit au développement de méthodes plus avancées, comme la **DFT**, qui inclut une meilleure prise en compte de la corrélation électronique via l'utilisation de fonctionnelles de densité appropriées [8].

#### 1.3.2.A. APPROXIMATION DE HARTREE :

L'approximation de Hartree est une approche simplifiée de Hartree-Fock, qui suppose que chaque électron évolue dans un champ moyen créé par tous les autres [5]. L'équation de Hartree s'écrit sous la forme:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.4})$$

Avec  $V_{\text{eff}}$  le potentiel effectif ressenti par un électron donné. Cette approximation simplifie grandement la résolution de l'équation de Schrödinger mais **n'inclut pas la statistique antisymétrique des fermions**.

#### 1.3.2.B. SPIN-ORBITALE :

L'approximation spin-orbitale prend en compte l'effet du spin des électrons dans la fonction d'onde. L'interaction spin-orbite est un effet relativiste qui joue un rôle crucial dans les éléments lourds et les matériaux magnétiques. Elle se traduit

par un couplage entre le moment angulaire orbital et le spin de l'électron, modifiant ainsi les niveaux d'énergie [9].

L'intégration de cet effet permet une meilleure prédiction des propriétés électroniques des matériaux, notamment en physique des semi-conducteurs et en spintronique. En **DFT**, cette interaction est souvent prise en compte via l'utilisation de bases de calcul adaptées et de fonctionnelles spécifiques [10].

#### 1.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE(DFT) :

##### 1.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [11]. Ces théorèmes constituent la base conceptuelle de la DFT et justifient l'utilisation de la densité électronique comme variable centrale pour décrire un système quantique à  $N$  électrons.

##### 1.4.1.A.PREMIER THEOREME : HOHENBERG ET KOHN

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que pour un système de  $N$  électrons dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , la densité électronique à l'état fondamental  $\rho(r)$  détermine de manière unique ce potentiel (à une constante Additive près). Ce la implique que toutes **les propriétés de l'état fondamental** du système peuvent **être décrites uniquement en fonction de la densité électronique** [11]. Mathématiquement, cela signifie qu'il existe une relation bijective entre la densité électronique  $\rho(r)$  et le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$ , et par conséquent, l'Hamiltonien du système est entièrement déterminé par  $\rho(r)$ .

Ce théorème est d'une importance capitale, car il justifie la reformulation du problème quantique en termes de densité électronique, réduisant ainsi la complexité du problème par rapport à une approche basée sur la fonction d'onde ' $\psi$ ', qui dépend de  $3N$  variables.

**1.4.1.B. DEUXIEME THEOREME :**

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn établit l'existence d'une fonctionnelle de l'énergie totale en fonction de la densité électronique, et garantit que **l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant cette fonctionnelle [11].**

L'énergie totale d'un système électronique peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{I.5})$$

Où:

$T[\rho]$ : est l'énergie cinétique des électrons,

$V_{ee}[\rho]$ : est l'énergie d'interaction électron-électron,

$\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$ : représente l'interaction avec le potentiel externe.

Le théorème affirme que cette fonctionnelle est minimisée pour la densité de l'état fondamental du système, ce qui permet de résoudre le problème quantique en trouvant la densité qui minimise  $E[\rho]$ .

Ce deuxième théorème constitue la base de la **DFT** moderne et a conduit à l'élaboration des équations de Kohn-Sham, qui offrent une approche pratique pour obtenir cette densité électronique optimale.

**1.4.2. Équation de Kohn-Sham :**

L'approche de Hohenberg et Kohn fournit une base théorique solide à la **DFT**, mais ne permet pas de calculer explicitement l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , qui est une quantité complexe à déterminer en fonction de la densité. Pour contourner ce problème, Kohn et Sham ont introduit en 1965 une méthode permettant d'approximer cette quantité **en définissant un système effectif d'électrons non interagissant [12].**

Dans cette approche, on introduit un Hamiltonien effectif sous la forme :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \quad (\text{I.6})$$

$V_{\text{eff}}(r)$  : Est un potentiel effectif qui inclut:

1. Le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ ,
2. Le potentiel de Hartree  $V_{\text{H}}(r)$ , qui décrit l'interaction coulombienne moyenne entre électrons.
3. Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{xc}}(r)$ , qui prend en compte les effets d'échange et de corrélation électroniques.

Les électrons du système fictif évoluent dans ce potentiel effectif selon les équations de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.7})$$

Où  $\Psi_i(r)$  sont les orbitales de Kohn-Sham et  $E_i$  leurs énergies associées.

L'idée clé de cette approche est que la densité électronique du système réel peut être obtenue à partir des orbitales Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.8})$$

Une fois la densité électronique déterminée, elle est réintroduite dans l'équation de Kohn-Sham de manière auto-cohérente jusqu'à convergence.

### 1.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière itérative par une procédure d'auto-cohérence (SCF, Self-Consistent Field).

1. Initialisation: on commence par une estimation initiale de la densité électronique  $\rho_0(r)$ .
2. Calcul du potentiel effectif : à partir de  $\rho_0(r)$ , on détermine  $V_{\text{eff}}(r)$ .
3. Résolution des équations de Kohn-Sham : on résout numériquement les équations pour obtenir les nouvelles orbitales  $\Psi_i(r)$ .
4. Mise à jour de la densité électronique: on calcule une nouvelle densité  $\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2$ .
5. Vérification de la convergence: si  $|\rho_1 - \rho_0|$  est inférieur à un certain seuil, le calcul est terminé; sinon, on retourne à l'étape 2 avec  $\rho_0$ .

Les principales méthodes numériques utilisées pour résoudre ces équations incluent:

- La méthode des ondes planes (PW), utilisée dans les logiciels comme Wien2k, VASP et Quantum ESPRESSO,

La méthode des bases atomiques localisées, utilisée dans SIESTA et CRYSTAL,

- Les pseudo-potentiels, qui permettent de simplifier les calculs en modélisant l'effet des électrons de cœur.

L'efficacité de la **DFT** repose sur la qualité des approximations du potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}(r)$  qui sont souvent basées sur des approches telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [13].

### 1.5. DIFFERENTS TYPES DE FONCTIONNELLES D'ECHANGE-CORRELATION :

Les fonctionnelles d'échange-corrélation jouent un rôle central en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elles déterminent la précision des calculs en décrivant les effets quantiques de l'échange et de la corrélation électroniques. Plusieurs approches ont été développées au fil du temps pour approximer cette fonctionnelle.

#### 1.5.1. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) est la plus ancienne et repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace. Elle suppose que **l'énergie d'échange-corrélation** en chaque point est **équivalente à celle d'un gaz électronique homogène de même densité** [14].

L'expression générale de la fonctionnelle LDA est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) E_{xc}^{unif}(\rho) dr \quad (I.9)$$

Où  $E_{xc}^{unif}(\rho)$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène, obtenue par des simulations de Monte Carlo quantique [17].

Bien que la LDA fonctionne bien pour les systèmes où la densité électronique est relativement uniforme, **elle présente des limites**, notamment **dans les matériaux fortement corrélés et les systèmes moléculaires [14]**.

### 1.5.1.1. Extension de la LDA pour les systèmes semi-conducteurs :

L'approximation de la densité locale a été adaptée pour mieux décrire les systèmes semi-conducteurs.

En raison de leur structure de bande particulière, les semi-conducteurs nécessitent une meilleure prise en compte des corrections d'échange-corrélation pour prédire correctement leurs propriétés électroniques [14].

L'énergie d'échange-corrélation dans cette extension de la LDA est donnée par :

$$E_{xc}^{SC}[\rho] = \int \rho(r) E_{xc}^{unif}(\rho) dr \quad (\text{I.10})$$

Des corrections ont été introduites pour pallier les limitations de la LDA dans la description du gap énergétique et des propriétés électroniques des semi-conducteurs [14].

### 1.5.2. APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) est une amélioration de la LDA qui introduit une dépendance explicite au gradient de la densité électronique pour mieux **capturer les effets d'inhomogénéité [15]**. L'expression générale d'une fonctionnelle GGA est:

$$E_{xe}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) dr \quad (\text{I.11})$$

Où  $f(\rho, \nabla\rho)$  est une fonction qui inclut des corrections au-delà du modèle homogène [15].

Les fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées incluent:

- PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof): largement adoptée pour sa robustesse [15],
- PW91(Perdew-Wang91): plus ancienne mais encore utilisée [15],

- RPBE (Revised PBE): une amélioration du PBE pour les surfaces et les adsorptions [15].

Les fonctionnelles GGA offrent une meilleure précision que la LDA pour la structure électronique et les propriétés des matériaux, mais elles peuvent encore sous-estimer les gaps énergétiques des semi- conducteurs et isolants [15].

### 1.5.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA) :

Le potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA) est une fonctionnelle semi-empirique qui améliore la prédiction des gaps électroniques en combinant les avantages de la GGA et d'un potentiel de type orbitélaire [16].

Introduit par Tran et Blaha, le potentiel mBJ s'écrit sous la forme [16] :

$$V_{xc}^{mBJ}(r) = cV_x^{BR}(r) + (3c - 2) \times 1/\pi \times (5t(r)/12\rho(r)) \quad (\mathbf{I.12})$$

Où  $V_x^{BR}(r)$  est le potentiel d'échange de Becke-Roussel et  $\rho(r)$  est la densité d'énergie cinétique [16].

Le mBJ-GGA est particulièrement efficace pour les matériaux à large bande interdite, offrant une précision comparable à des méthodes plus coûteuses comme la DFT+U ou le GW [16].

## 1.6. Conclusion

Les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation jouent un rôle crucial en **DFT** et influencent directement la précision des calculs. Tandis que la LDA est adaptée aux systèmes homogènes, les fonctionnelles GGA offrent une meilleure précision structurelle et énergétique. L'extension de la LDA aux semi- conducteurs a permis une meilleure prise en compte des effets de bande interdite, tandis que le potentiel mBJ-GGA constitue une avancée significative pour la prédiction des gaps électroniques [16]. L'optimisation du choix de la fonctionnelle reste une problématique importante en calcul quantique des matériaux, et de nouvelles approches hybrides et au-delà de la **DFT** continuent d'être développées pour améliorer encore la précision des simulations [16].

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

1. P Hohenberg and WJPR Kohn, "Density functional theory (DFT)," Phys. Rev 136 (1964), B864 (1964).
2. Walter Kohn and Lu Jeu Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Physical review 140 (4A), A1133 (1965).
3. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Physical review letters 77 (18), 3865 (1996).
4. Max Born and W Heisenberg, "Zur quantentheorie der molekeln," Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten, 216-246 (1985).
5. Douglas R Hartree, presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928 (unpublished).
6. V Fock, "Bemerkung zum virialsatz," Zeitschrift für Physik 63 (11), 855-858 (1930).
7. Richard M Martin, Electronic structure: basic theory and practical methods. (Cambridge university press, 2020).
8. Robert G Parr, presented at the Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3, 1979, 1989 (unpublished).
9. Peter E Blöchl, "Projector augmented-wave method," Physical review B 50 (24), 17953 (1994).
10. Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, and Ismaila Dabo, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantumsimulations of materials," Journal of physics: Condensed matter 21 (39), 395502 (2009).
11. Pierre Hohenberg and Walter Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Physical review 136 (3B), B864 (1964).
12. W Khon and LJ Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev 140 (4A), A1133-A1138 (1965).

- 
13. Matthias Ernzerhof, Kieron Burke, and John P Perdew, "Long-range asymptotic behavior of ground-state wave functions, one-matrices, and pair densities," *The Journal of chemical physics* 105 (7), 2798-2803 (1996).
  14. Xiao-Yin Pan and Virahat Sahni, "Hohenberg-Kohn theorem including electron spin," *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics* 86 (4), 042502 (2012).
  15. John P Perdew, K Burke, and MJPRL Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters* 80 (4), 891 (1998).
  16. Surender Kumar, Hanh Bui, and Gabriel Bester, "Empirical band-gap correction for LDA-derived atomic effective pseudopotentials," *Computational Condensed Matter* 40, e00917 (2024).
  17. David M Ceperley and Berni J Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters* 45 (7), 566 (1980).



## CHAPITRE II: La méthode de la FP-LAPW



## II.1. Introduction

L'étude des structures électroniques des solides repose sur des méthodes numériques avancées, parmi les quelles la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) occupe une place prépondérante. Cette méthode fait partie de s'approches les plus précises dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et permet de calculer les propriétés électroniques et optiques des matériaux cristallins avec une grande précision.

Le FP-LAPW est une évolution des méthodes antérieures basées sur les ondes planes augmentées (APW), avec plusieurs améliorations permettant d'obtenir des résultats plus précis, notamment pour les matériaux complexes. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux inorganiques tels que  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  qui présentent des structures cristallines complexes nécessitant une description détaillée du potentiel électronique.

Dans ce chapitre, nous allons examiner en détail la méthode FP-LAPW en présentant d'abord les bases théoriques des méthodes APW et LAPW, avant d'introduire les concepts avancés de la FP-LAPW et son application avec le code WIEN2K.

## II.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW) est l'une des techniques les plus précises pour le calcul des structures électroniques des solides. Elle est particulièrement efficace pour les matériaux complexes, y compris les composés à structure cristalline complexe et les matériaux inorganiques [1].

### II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été **introduite par Slater en 1937** [2] pour décrire la structure électronique des solides en utilisant des bases

adaptées aux conditions périodiques des cristaux. **L'idée principale de cette méthode est de diviser l'espace en deux régions:**

- **Les sphères de Muffin-Tin (MT):** autour des noyaux atomiques, où les fonctions d'ondes sont exprimées en termes de solutions des équations de Schrödinger pour un potentiel sphérique.
- **L'espace interstitiel:** où les fonctions d'ondes sont décrites par une combinaison d'ondes planes.

Malgré son efficacité, cette méthode présente des limitations, notamment en raison de la **difficulté à représenter correctement la continuité des fonctions d'ondes à la frontière des sphères MT.**

### II.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Pour pallier les limites de l'APW, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW) a été développée. Cette méthode repose sur une approche linéarisées de l'équation de Schrödinger, **permettant une meilleure continuité des fonctions d'ondes entre les régions MT et interstitielle [3].**

Dans la méthode LAPW, la fonction d'onde électronique est définie comme suit:

- À l'intérieur des sphères MT, elle est développée en une série de fonctions radiales et harmoniques sphériques.
- Dans la région interstitielle, elle est exprimée comme une combinaison d'ondes planes.

Cette méthode améliore considérablement la précision des calculs, notamment pour les matériaux avec des gradients de potentiel marqués.

### II.2.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

L'amélioration finale de la méthode LAPW a conduit à la version **FP-LAPW**, **qui ne suppose plus l'approximation de Muffin-Tin pour le potentiel.** Ainsi, **le potentiel est traité sans aucune hypothèse de séparation sphérique dans les**

**sphères MT et interstitielle**, rendant les calculs plus précis pour une large gamme de matériaux, y compris les oxydes et les semi-conducteurs [4].

L'équation de Schrödinger est résolue sous la forme :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.1})$$

Où  $K(r)$  est le potentiel électronique total, qui inclut l'interaction électron-électron et les corrections d'échange-corrélation.

La méthode FP-LAPW est largement utilisée dans les calculs ab initio, notamment avec des codes tels que WIEN2k [5].

### II.3. DESCRIPTION ET UTILISATIONS DU CODE WIEN2K :

Le code WIEN2K est l'un des logiciels les plus avancés basés sur la méthode FP-LAPW. Il permet de réaliser des calculs de structure électronique en utilisant la **DFT** et diverses approximations d'échange-corrélation, comme la LDA (Local Density Approximation) et la GGA (Generalized Gradient Approximation) [6].

WIEN2K est utilisé pour :

- Le calcul des structures de bandes électroniques des matériaux cristallins.
- L'analyse des densités d'états électroniques (DOS) et des fonctions d'ondes.
- Le calcul des propriétés optiques et magnétiques, essentielles pour les matériaux avancés.

Grâce à sa flexibilité et sa précision, WIEN2K est un outil incontournable pour l'étude des matériaux inorganiques, notamment ceux à base de métaux alcalins et d'indium, comme le  $\text{RbLiIn}_6$  étudié dans ce mémoire [7].

### II.3.1. Insérer les paramètres importants :

L'étape initiale du calcul dans Wien2k consiste à définir correctement les paramètres de simulation pour garantir des résultats fiables. Ces paramètres influencent directement la précision et la convergence des calculs.

#### II.3.1.1. DEFINITION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE :

La structure cristalline du matériau étudié doit être bien définie en fonction des données expérimentales ou des prédictions théoriques.

Dans Wien2k, cela se fait en créant un fichier .struct via StructGen. Ce fichier contient :

- Les paramètres de la maille cristalline (a,b,c, angles  $\alpha, \beta, \gamma$ ).
- La symétrie du réseau et le groupe d'espace.
- Les positions atomiques en coordonnées fractionnaires.

#### II.3.1.2. CHOIX DE L'APPROXIMATION D'ECHANGE-CORRELATION :

Wien2k permet d'utiliser différentes approximations pour l'échange-corrélation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

- Les choix courants sont :
  - LDA (Local Density Approximation): adaptée aux systèmes fortement liés mais peut sous- estimer l'énergie de bande interdite.
  - GGA (Generalized Gradient Approximation- PBE, etc.): plus précise pour les matériaux à liaisons covalentes ou ioniques.

Le choix du potentiel doit être adapté aux propriétés électroniques recherchées.

#### II.3.1.3.DETERMINATION DES POINTS-K DANS LA ZONE DE BRILLOUIN :

- Les points-k définissent l'échantillonnage de la première zone de Brillouin pour l'intégration numérique des propriétés électroniques.

- Dans Wien2k, on utilise un maillage de **Monkhorst-Pack** ajustable selon la symétrie du réseau.
- Un maillage trop grossier peut mener à des erreurs de convergence.
- Un maillage trop dense augmente le temps de calcul sans amélioration significative.
- Une règle empirique consiste à choisir un nombre de points-k proportionné à la taille de la maille cristalline.

#### **II.3.1.4.DEFINITION DE L'ENERGIE DE COUPURE ( $R_{MT}$ - $K_{MAX}$ ) :**

Le paramètre  $R_{MT}$  x  $K_{max}$  contrôle la taille de la base d'ondes planes augmentées(APW).

- $R_{MT}$  est le rayon des sphères muffins-tin entourant chaque atome. Il doit être optimisé pour éviter le recouvrement entre sphères voisines.
- $K_{max}$  est relié au nombre de fonctions de base utilisées pour décrire les orbitales électroniques.
- Une valeur typique de  $R_{MT}$ \* $K_{max}$  est 7-9 selon la nature du matériau.

#### **II.3.2. Initialisation :**

Une fois les paramètres définis, l'étape d'initialisation permet de préparer le système pour les calculs DFT dans Wien2k.

##### **II.3.2.1.CREATION ET VERIFICATION DU FICHER DE STRUCTURE :**

Le fichier struct doit être soigneusement vérifié pour s'assurer que la symétrie cristalline et les paramètres de maille sont corrects.

L'outil x nn peut être utilisé pour calculer les voisins les plus proches et vérifier les distances interatomiques.

##### **II.3.2.2.EXECUTION DE INIT LAPW :**

Cette commande effectue plusieurs opérations essentielles

- X symmetry: détecte et applique les opérations de symétrie du cristal.

- X Istart: génère le potentiel initial et les orbitales atomiques.
- X kgen: crée la grille de points-k en fonction des paramètres définis.
- X dstart: génère la première approximation du potentiel électronique.

### II.3.2.3. VERIFICATION DES VALEURS PROPRES INITIALES :

- Après init LAPW, il est recommandé d'examiner les valeurs propres pour détecter d'éventuelles erreurs (ex: mauvais choix de points-k ou d'énergie de coupure).
- Si des anomalies sont détectées, on peut ajuster les RMT, augmenter Kmax, ou affiner le maillage des points-k.

### II.3.3. Calcul auto-cohérent(SCF) :

Le calcul auto-cohérent (Self-Consistent Field - SCF) est une étape clé pour obtenir un potentiel électronique stable et une densité de charge convergée.

#### II.3.3.1. PRINCIPE DU CALCUL SCF :

L'objectif du SCF est de résoudre les équations de Kohn-Shamen ajustant itérativement le potentiel électronique jusqu'à convergence.

À chaque itération, un nouveau potentiel est calculé à partir de la densité de charge, et le processus est répété jusqu'à ce que la différence entre deux cycles consécutifs soit négligeable.

#### II.3.3.2. EXECUTION DU SCF DANS WIEN2K :

- Le SCF est lancé avec la commande :

```
run_lapw -ec 0,00001
```

Où-ec définit le critère de convergence en énergie (ici  $10^5$  Ry).

- Il est possible d'accélérer la convergence en utilisant l'algorithme MSEC avec :

```
run_lapw -ec 0,00001 -cc 0,001
```

Où-cc impose un critère de convergence sur la densité de charge.

---

**II.3.3.3. VERIFICATION DE LA CONVERGENCE :**

- On surveille plusieurs paramètres pour s'assurer de la convergence du SCF.
- Différence d'énergie entre deux cycles successifs: doit être inférieure à  $10^{-5}$  Ry.
- Différence de charge électronique : critère complémentaire pour garantir un potentiel bien stabilisé.
- Vérification des fichiers de sortie (case.scf et case.scf2) pour s'assurer que les forces et le potentiel ne fluctuent pas anormalement.

**II.3.3.4. Ajustements en cas de non-convergence :**

Si le SCF ne converge pas, plusieurs ajustements peuvent être faits

- Augmenter le nombre de points-k.
- Modifier légèrement les RMT pour éviter les erreurs numériques.

Utiliser des méthodes de mélange plus avancées (ex: runlapw pour éviter les inversions de matrice instables).

**II.4. Conclusion :**

Ces étapes permettent de bien préparer et exécuter les calculs **DFT** avec Wien2k. Une bonne définition des paramètres initiaux et un suivi rigoureux du SCF garantissent des résultats fiables pour l'analyse des propriétés électroniques et structurales du matériau  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ .

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIES:**

1. David J Singh and Lars Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method. (Springer Science & Business Media, 2006).
2. John C Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," Physical review 81 (3), 385 (1951).
3. O Krogh Andersen, "Linear methods in band theory," Physical Review B 12 (8), 3060 (1975).
4. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (1), 155-169 (2001).
5. DD Koelling and GO Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," Journal of Physics F: Metal Physics 5 (11), 2041 (1975).
6. Karlheinz Schwarz and Peter Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," Computational Materials Science 28 (2), 259-273 (2003).
7. Fabien Tran, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential," Journal of Physics: Condensed Matter 19 (19), 196208 (2007).



# RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



### 1. Introduction :

Ce chapitre présente une analyse des résultats obtenus sur la structure cristalline et les propriétés électroniques et optiques du matériau  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ . Basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les calculs ont été réalisés avec le logiciel Wien2k. Cette étude examine en détail les paramètres structuraux optimisés, la densité d'états électroniques ainsi que les caractéristiques optiques essentielles [1].

Les simulations ont été réalisées avec les paramètres suivants :

- Le choix des valeurs des rayons Muffin-tin  $R_{mt} = 2.5$  u.a est basé sur deux critères :
  1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin-tin (MT).
  2. Eviter le chevauchement des sphères Muffin-tin.
- Le paramètre de coupure  $R_{mt} * K_{max} = 8$ , déterminant le nombre de fonctions de base.  $R_{mt}$  est le plus petit rayon des sphères MT dans la cellule unitaire et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- Le nombre des  $k$  points=1500 représentant le maillage de la première zone de Brillouin.
- Le paramètre  $l_{max} = 10$  qui représente le cut-off pour les fonctions angulaires (à l'intérieur de la sphère). Il n'est pas nécessaire d'utiliser un  $l_{max}$  plus large que l'exige la condition ( $R * K_{max} = l_{max}$ ), cela peut induire un comportement instable à la limite de la sphère MT.
- Le paramètre  $G_{max} = 12$  : qui représente la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé dans le développement de Fourier (ondes planes) de la densité de charges. Pour la GGA, le gradient est calculé dans le maillage déterminé par  $G_{max}$ .

Ces paramètres ont été choisis afin d'assurer la convergence des résultats et d'obtenir des valeurs précises pour les propriétés électroniques et optiques du matériau [2].

L'étude de la structure cristalline nous permettra d'évaluer la stabilité du matériau et d'effectuer une comparaison avec les données théoriques disponibles, notamment en analysant les paramètres de maille, les distances interatomiques et les angles de coordination. Ces résultats seront cruciaux pour vérifier la cohérence entre nos calculs théoriques [3].

Ensuite, l'analyse des propriétés électroniques inclura l'étude de la structure de bandes et de la densité d'états totale et projetée, ce qui nous renseignera sur la nature du gap énergétique (direct ou indirect) et les contributions des différents atomes et orbitales aux états de valence et de conduction. Cette analyse permettra de mieux comprendre les interactions électroniques au sein du matériau et leur impact sur ses performances optoélectroniques [4].

Nous nous intéresserons aux propriétés optiques en étudiant la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité. Ces paramètres sont essentiels pour évaluer l'aptitude du **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** à être utilisé dans des dispositifs optoélectroniques, tels que des détecteurs, des cellules photovoltaïques ou des dispositifs d'émission de lumière [5].

Les résultats obtenus seront discutés en mettant en évidence les corrélations entre la structure atomique, les propriétés électroniques et la réponse optique du matériau. Cette analyse approfondie nous permettra de mieux comprendre le comportement du **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** et d'évaluer son potentiel pour diverses applications technologiques [6].

## 2. La structure cristalline :

L'analyse de la structure cristalline du composé **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**, illustrée par la Figure III.1, révèle une configuration typique des matériaux de type double pérovskite. Ce matériau adopte une structure ordonnée où les cations Rb, Li, et In occupent des sites spécifiques dans le réseau cristallin, tandis que les anions I assurent la coordination et la stabilité du réseau [7]. L'organisation des ions dans le réseau cristallin joue un rôle fondamental dans les propriétés électroniques et optiques du matériau. Les cations Rb (en bleu sur la figure) occupent des positions spécifiques qui influencent les

interactions électrostatiques globales du cristal. Les cations Li et In, représentés respectivement en rouge et gris, forment une structure octaédrique avec les anions I (violet), ce qui est typique des matériaux de type pérovskite [8].

D'après les résultats de l'optimisation géométrique basée sur les calculs DFT, le composé  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  cristallise dans le système cubique avec un groupe d'espace Fm-3m (n°225). Les coordonnées atomiques optimisées des atomes dans la maille unitaire sont les suivantes :

**Rb:** (0.25, 0.25, 0.25),

**Rb:** (0.75, 0.75, 0.75),

**Li:** (0.5, 0.5, 0.5),

**In:** (0.0, 0.0, 0.0),

**I :** (x=0.2485, 0, 0).

Ces positions atomiques confirment la nature ordonnée du réseau cristallin, où les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{In}^{3+}$  occupent des sites distincts dans une matrice octaédrique d'anions iodure. Cette structure est favorable à la transparence optique dans certaines plages de longueurs d'onde, ce qui en fait un matériau prometteur pour des dispositifs optoélectroniques [9]. Les cations Li et In sont chacun entourés de six anions I, formant des octaèdres presque réguliers. Cette configuration est typique des structures de type double pérovskite et contribue à la stabilité du réseau. Les angles I–Li–I et I–In–I sont proches de  $90^\circ$  et  $180^\circ$ , traduisant une symétrie presque parfaite au sein des octaèdres [10].

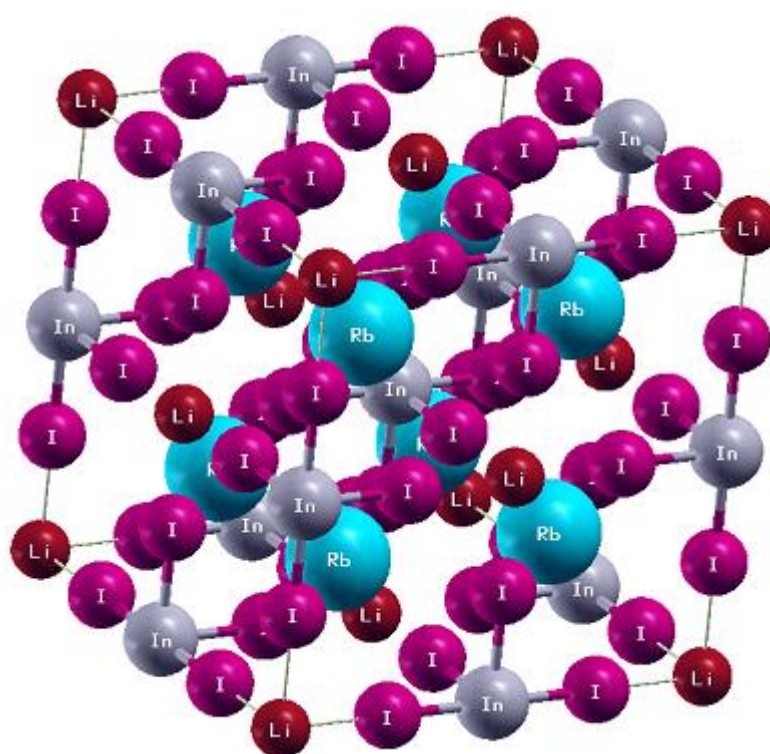
### 2.1. Symétrie cristalline et stabilité:

Le groupe d'espace Fm-3m est caractérisé par une haute symétrie avec des éléments tels que les axes de rotation quatre fois, les plans miroir, et les centres d'inversion. Cette symétrie élevée contribue à la stabilité du réseau et facilite l'analyse théorique des propriétés électroniques. La faible distorsion observée dans les octaèdres (écarts

minimes des longueurs de liaison et des angles) suggère un réseau cristallin rigide et stable [11].

L'optimisation des paramètres cristallins par la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) permet de comprendre la stabilité énergétique du composé [12].

En résumé, la structure cristalline du  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  suggère un réseau stable et bien ordonné, propice à des études plus approfondies sur ses propriétés électroniques, et optiques, qui seront abordées dans les sections suivantes.



**Figure.III.1:** Structure cristalline du composé double pérovskite  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$

## 2.2. Optimisation structurale:

L'optimisation de la structure cristalline du composé  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  a été réalisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire, en utilisant l'approximation de la **GGA-PBE** dans le cadre de la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**, avec le logiciel **Wien2k** [13]. La relation entre l'énergie totale et le volume a été ajustée à l'aide de l'**équation d'état de Birch-Murnaghan** de second ordre, donnée par [14] :

$$E(v) = E_0 + \frac{9v_0B}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left( 6 - 4 \left( \frac{v_0}{v} \right)^{2/3} \right) \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où :

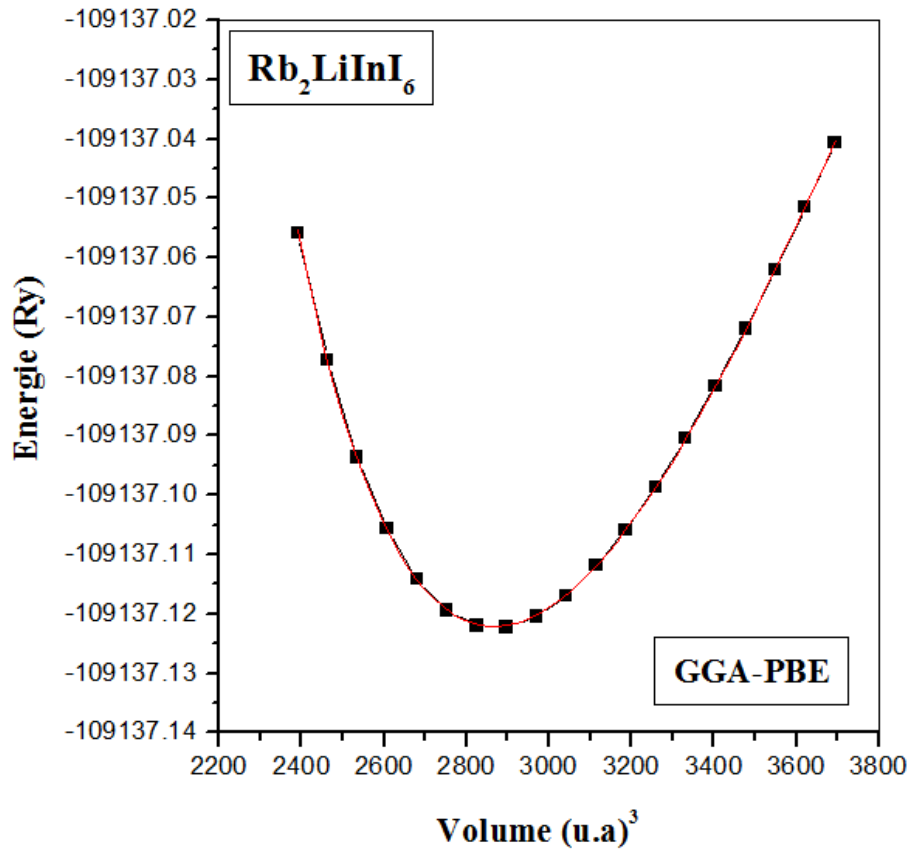
$E(V)$  : est l'énergie totale en fonction du volume.

$V_0$  : est le volume à l'équilibre.

$B$  : le module de compressibilité.

$B'$  : sa dérivée première par rapport à la pression.

La **Figure III.2** illustre la courbe **Énergie-Volume** obtenue pour  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ . Cette courbe présente un minimum bien défini, caractéristique d'une structure stable. L'ajustement par une fonction de **Birch-Murnaghan** montre un bon accord avec les points de calcul, indiquant la précision des résultats obtenus par la méthode GGA-PBE. Une convergence satisfaisante a été obtenue en optimisant le paramètre **R.Kmax**, le nombre de points k dans la zone de Brillouin, ainsi que les critères de tolérance sur l'énergie et la force atomique.



**Figure III.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume l'alliage double pérovskite  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , calculée par la **GGA-PBE**.

Les paramètres extraits de cette optimisation sont répertoriés dans le **Tableau III.1**. Le paramètre de réseau à l'équilibre est déterminé à  $a_0=11.9326 \text{ \AA}$ , une valeur cohérente avec les matériaux ayant une structure cristalline similaire. Le module de compressibilité  $B=16.5922 \text{ GPa}$  quantifie la résistance du matériau. Une faible valeur de  $B$  traduit une certaine compressibilité, typique des composés iodés en raison des liaisons relativement faibles entre les atomes [15,16]. L'énergie totale minimale  $E_0=-109137.122127 \text{ Ry}$ , obtenue à l'équilibre, correspond à l'état fondamental du système. Enfin, le **facteur de tolérance** de **0.93** confirme une bonne stabilité structurelle du matériau. Ces résultats constituent une base essentielle pour l'étude des propriétés électroniques et optiques du  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , qui seront abordées dans les sections suivantes.

**Tableau III.1** : Les paramètres structuraux : paramètre du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé premier  $B'$ . Obtenu par l'utilisation de la **GGA-PBE**

<b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>					
<b>Approximations</b>	<b><math>a_0</math>(Å)</b>	<b>B(GPa)</b>	<b>B'</b>	<b><math>E_0</math> (Ry)</b>	<b>Facteur de Tolérance</b>
<b>GGA-PBE</b>	11.9326	16.5922	5.3112	-109137.122127	0.93 [55]

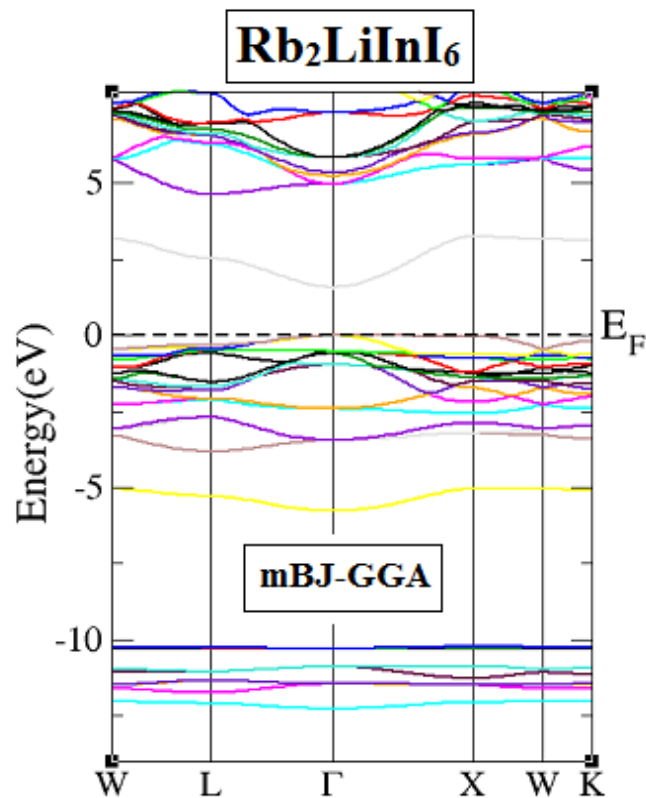
### 3. Les propriétés électroniques:

#### 3.1. Structure de bandes électroniques du composé **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**:

L'étude de la structure de bandes électroniques permet de mieux comprendre le comportement électronique d'un matériau, en particulier sa nature conductrice, semi-conductrice ou isolante. La **Figure III.3** représente la structure de bandes électroniques du composé **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** calculée à l'aide de l'approximation **modifiée Becke–Johnson (mBJ-GGA)** à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), via le code **WIEN2k**. Dans ce graphique, l'axe des abscisses trace le chemin dans le premier **réseau de Brillouin** en reliant différents points de haute symétrie (W–L– $\Gamma$ –X–W–K), tandis que l'axe des ordonnées donne les niveaux d'énergie en électronvolts (eV). Le **niveau de Fermi** est positionné à **0 eV**, représenté par une ligne pointillée noire. Ce niveau représente l'énergie maximale occupée par les électrons à température nulle. Dans le cas des semi-conducteurs comme **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**, il se situe généralement entre la bande de valence et la bande de conduction. Le niveau de Fermi est ainsi utilisé comme **référence énergétique**, ce qui permet de visualiser facilement l'emplacement du **gap d'énergie interdit (E<sub>g</sub>)** entre les états électroniques occupés (bande de valence) et inoccupés (bande de conduction). Il est évident que le sommet de la **bande de valence** (Valence Band Maximum – VBM) et le fond de la **bande de conduction** (Conduction Band Minimum – CBM) sont localisés au niveau du même point de symétrie  $\Gamma$ , ce qui suggère un **gap direct**. Le **Tableau III.2** résume les valeurs des gaps d'énergie obtenues selon deux types d'approximation de l'échange-corrélation : la **PBE-GGA** (Perdew-Burke-Ernzerhof)

et la **mBJ-GGA**. Il en ressort que le gap calculé avec **PBE-GGA** est de **0.724 eV**, tandis que celui obtenu par **mBJ-GGA** est nettement plus élevé, à **1.582 eV**. Cette tendance est bien connue dans la littérature : les méthodes de type **GGA** sous-estiment systématiquement les gaps des semi-conducteurs, en raison de leur description trop locale du potentiel d'échange-corrélation [18]. En revanche, la méthode **mBJ**, développée par **Tran et Blaha**, fournit une amélioration notable en introduisant un terme supplémentaire dans le potentiel, qui simule mieux le comportement du potentiel exact de l'échange [17].

Ce résultat confirme donc que **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** est un **semi-conducteur à gap direct** d'énergie modérée. Une telle valeur du gap rend ce matériau potentiellement exploitable pour des applications **optoélectroniques**. De plus, un gap d'environ **1.58 eV** est proche de la plage optimale pour l'absorption solaire, ce qui renforce l'intérêt technologique de ce composé.



**Figure III.3** : La structure de bandes de l'alliage double pérovskite **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**, obtenu par l'utilisation de la **mBJ-GGA**.

**Tableau III.2 :** Energies des bandes interdites directs en eV, suivant les points de haute symétrie

	<b>Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub></b>
	<b>Gap direct (eV)</b>
	<b>Γ-Γ</b>
<b>mBJ –GGA</b>	1.582
<b>PBE-GGA</b>	0.724

### 3.2 Densité d'états partielle (PDOS) :

La densité d'états électroniques (DOS – *Density of States*) est un outil fondamental pour analyser la distribution des états électroniques disponibles en fonction de l'énergie [17]. Plus précisément, la **densité d'états partielle (PDOS)** permet d'identifier l'origine atomique et orbitale des états électroniques dans la bande de valence et dans la bande de conduction. La **Figure III.4** présente la PDOS de **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**, calculée avec le potentiel **mBJ-GGA**. Chaque sous-graphique correspond à un élément chimique spécifique du composé : **Rb**, **Li**, **In** et **I**, avec des contributions projetées sur les orbitales **s**, **p** et **d** selon le cas. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est situé à **0 eV**, représenté par une ligne verticale rouge, et sert ici encore de référence énergétique pour la lecture de la PDOS.

#### ▪ Contributions électroniques des différents éléments :

- **Rubidium(Rb) :** :  
Les états de Rb se manifestent majoritairement dans les niveaux d'énergie profonds (supérieur à 5 eV), principalement avec les orbitales **d**. Sa contribution dans la région proche du niveau de Fermi est très faible, indiquant un rôle limité dans la conduction.
- **Lithium(Li) :** :  
Li présente des contributions très faibles, dans la bande de valence et de conduction. ces états **s**-localisés sont situés bien en dessus du niveau de Fermi

(bande de conduction), confirmant son rôle **ionique** et non actif électroniquement dans la zone d'énergie autour de  $E_F$ .

- **Indium(In):**

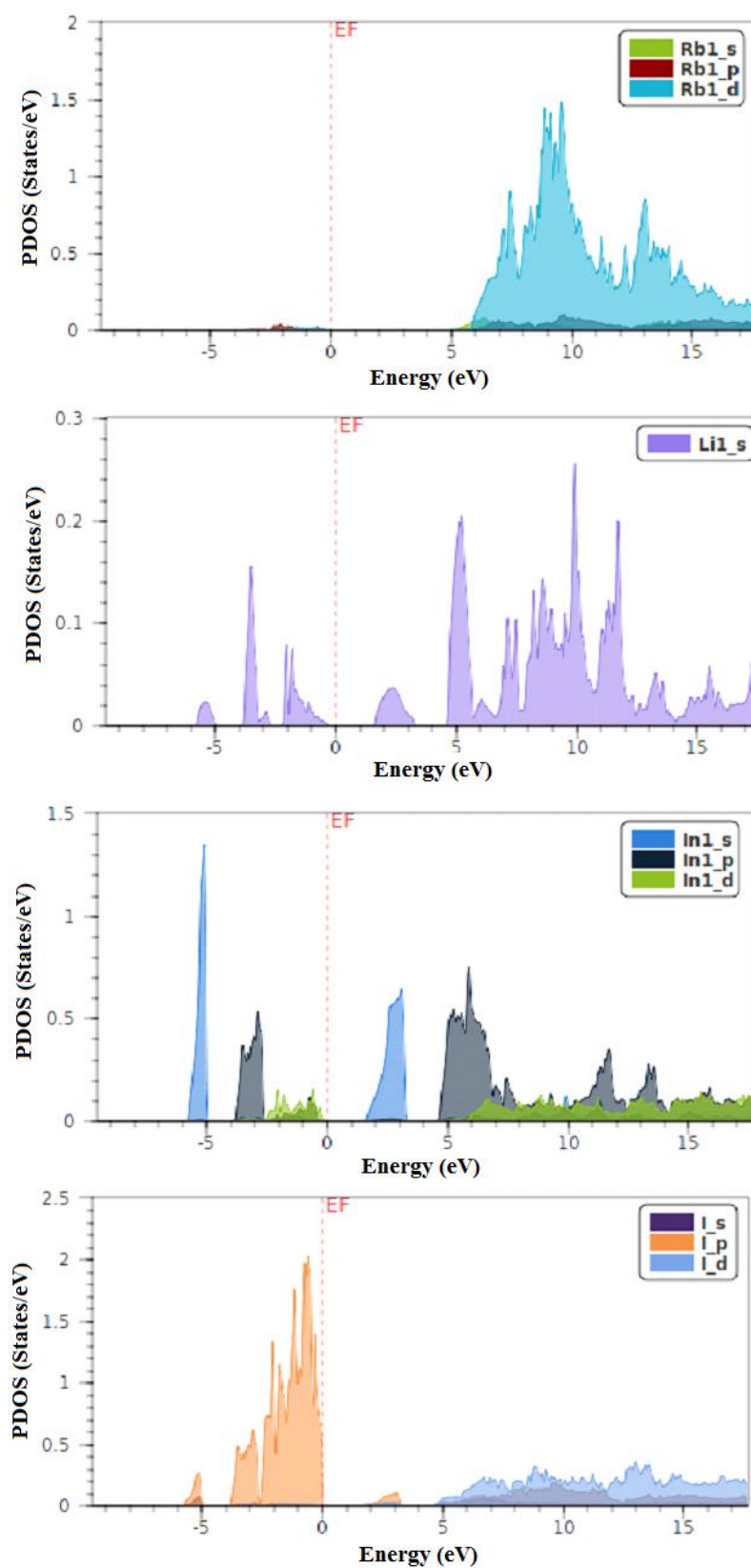
In joue un rôle crucial dans la structure électronique de  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ . Ses états **s** et **p** sont fortement présents dans la bande de valence et conduction.

- **Iode(I) :**

Les atomes d'iode contribuent majoritairement à la **bande de valence**, notamment via les **orbitales p**, qui forment un pic dense juste en dessous du niveau de Fermi. Ce pic caractéristique indique que la bande de valence est principalement d'origine anionique (I-p), ce qui est typique des halogénures complexes. Les contributions de l'iode aux états de conduction sont moindres.

- **Interprétation physique :**

L'analyse conjointe de la PDOS et de la structure de bandes permet d'identifier les transitions électroniques possibles dans le matériau. Dans  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , la transition entre la bande de valence (dominée par les états p et s de I et In respectivement) et la bande de conduction (principalement In-s et p et Rb-d) suggère une interaction complexe entre les cations métalliques et les anions halogènes.



**Figure III.4 :** Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage double pérovskite  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , calculée par la mBJ-GGA.

### 3. Les propriétés optiques:

#### 3.1. La Fonction diélectrique complexe:

La **Figure III.5** illustre la **fonction diélectrique complexe** du matériau **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**, calculée à l'aide de la fonctionnelle **mBJ-GGA**. La fonction diélectrique est un paramètre essentiel pour caractériser la réponse optique d'un matériau soumis à un champ électromagnétique [19,20]. Elle est définie comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.2})$$

Où :

- $\varepsilon_1(\omega)$  : (courbe noire) représente la **partie réelle**, qui décrit le comportement dispersif du matériau et son interaction avec les ondes électromagnétiques.
- $\varepsilon_2(\omega)$  : (courbe rouge) correspond à la **partie imaginaire**, qui traduit l'absorption des photons due aux transitions électroniques inter bandes.

#### 3.1.1. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et propriétés dispersives :

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  renseigne sur la capacité du matériau à **se polariser sous l'effet d'un champ électrique externe**.

- La **valeur statique  $\varepsilon_1(0)$**  correspondant à l'interaction du matériau avec les basses fréquences, est relativement élevée, indiquant un bon pouvoir polarisant.
- $\varepsilon_1(\omega)$  atteint un **maximum autour de 5.07 eV**, correspondant à une forte interaction du matériau avec les photons incidents dans cette gamme d'énergie.
- Au-delà de cette valeur,  $\varepsilon_1(\omega)$  décroît et devient négatif à partir d'environ **7.8 eV**, ce qui signifie que le matériau passe dans un régime de réflexion métallique. Cette **annulation de  $\varepsilon_1(\omega)$**  indique la présence d'un **plasmon de volume**, correspondant à une excitation collective des électrons de conduction.

### 3.1.2. Partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et absorption optique :

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est directement liée à l'**absorption optique** du matériau et met en évidence les transitions électroniques inter bandes.

- Le début de l'augmentation de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est observé autour de **1.56 eV**, ce qui correspond à l'énergie de **gap optique** du matériau. Cette valeur est légèrement inférieure que le **gap électronique** extrait de la structure de bande et de la densité d'états électronique (PDOS), ce qui est un effet attendu en raison de la présence possible d'excitons.
- Un pic important apparaît à **7.33 eV**, correspondant à des transitions électroniques vers des états de conduction plus élevés.
- Pour des énergies supérieures à **10 eV**,  $\varepsilon_2(\omega)$  diminue progressivement, indiquant une réduction de l'absorption due à la diminution des transitions inter bandes disponibles.

L'analyse des contributions électroniques montre que la bande de valence est dominée par les **orbitales p de l'iode (I)**, tandis que la bande de conduction est principalement constituée des **orbitales d de Rubidium(Rb) et s, p de l'indium (In)**. Cette structure électronique implique que les transitions optiques les plus probables impliquent une hybridation entre ces orbitales, influençant ainsi les propriétés optiques du matériau.

### 3.1.3. Comportement aux hautes énergies et effet plasmatique :

Lorsque l'énergie du photon augmente au-delà de 10 eV,  $\varepsilon_1(\omega)$  devient négatif, indiquant que le matériau ne peut plus transmettre la lumière et commence à réfléchir les ondes électromagnétiques de manière significative. Cette **transition du comportement diélectrique** est une caractéristique importante, car elle marque le seuil d'un **comportement métallique induit par les excitations électroniques**.

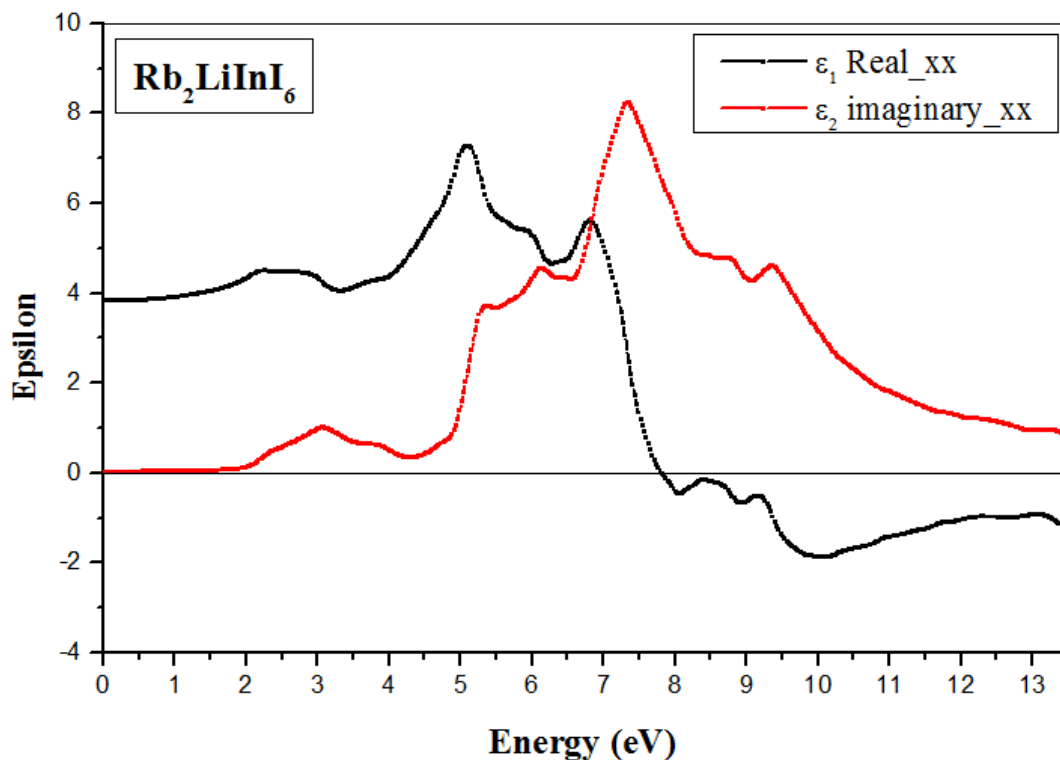
L'apparition d'un **plasmon de volume** est identifiée par l'annulation de  $\varepsilon_1(\omega)$ , ce qui signifie que les électrons de conduction oscillent de manière collective sous l'effet du

champ électromagnétique. Ce phénomène est essentiel pour comprendre la dynamique des porteurs de charge dans ce matériau.

### 3.1.4. Conclusion :

L'analyse de la fonction diélectrique de  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  confirme son comportement de semi-conducteur avec une forte absorption dans la gamme de l'**ultraviolet** (voir tableau 3). La valeur du **gap optique** est cohérente avec les résultats de la structure de bande. Les pics de  $\epsilon_2(\omega)$  mettent en évidence des transitions électroniques spécifiques, impliquant principalement les orbitales d'iode et d'indium.

Enfin, l'évolution de  $\epsilon_1(\omega)$  aux hautes énergies révèle un **effet plasmatique**, marquant un changement dans la réponse électromagnétique du matériau. Ces résultats fournissent une base solide pour l'étude détaillée des propriétés optiques, notamment en ce qui concerne l'**absorption optique et la réflectivité**, qui pourront être explorées plus en profondeur dans les sections suivantes.



**Figure III.5 :** Fonction diélectrique complexe de l'alliage  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).

Tableau III.3 : Comparaison des énergies (eV)

Type de rayonnement	Énergie typique (eV)
Infrarouge	0.001 - 0.01
Visible	1 - 3
Ultraviolet	3 - 12

### 3.2. L'indice de réfraction :

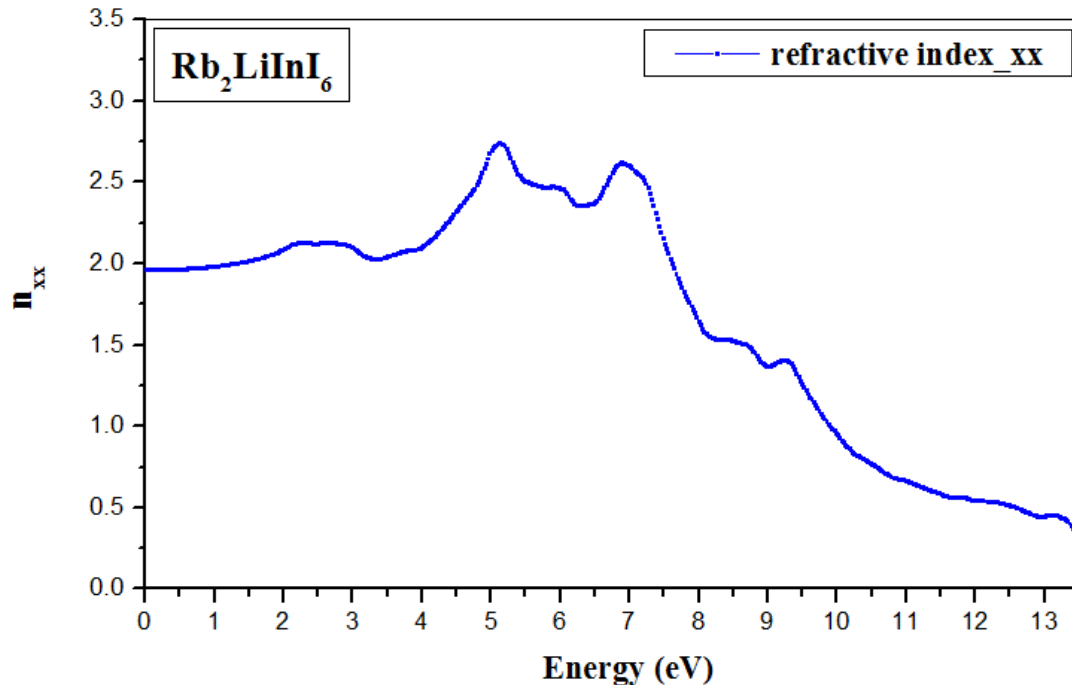
La figure III.6 illustre l'évolution de l'indice de réfraction  $n_{xx}$  du matériau  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  en fonction de l'énergie photonique. À basse énergie (0-2 eV),  $n_{xx}$  est d'environ 1.5 eV, ce qui suggère une bonne transparence dans cette gamme spectrale. À partir de 2 eV, une augmentation progressive est observée, atteignant un maximum proche de 2.8 pour une énergie de photon de 5.12 eV.

Cette augmentation est attribuée aux transitions électroniques inter bandes, qui renforcent la réponse optique du matériau. Ce comportement est directement lié à la structure électronique du composé, obtenue par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21].

Au-delà de 6.89 eV,  $n_{xx}$  diminue progressivement, ce qui indique une absorption accrue due à l'excitation des électrons vers des niveaux d'énergie plus élevés. Cette diminution rapide est typique des matériaux possédant une bande interdite bien définie, limitant ainsi leur transparence aux hautes énergies [22]. À partir de 12 eV, l'indice de réfraction devient très faible, ce qui montre que le matériau n'est plus capable de transmettre efficacement la lumière dans cette région spectrale.

L'étude de l'indice de réfraction est essentielle pour évaluer les propriétés optiques d'un matériau et son potentiel dans diverses applications, notamment en optoélectronique et en photonique. Un indice de réfraction élevé dans certaines plages spectrales peut être avantageux pour la fabrication de guides d'ondes, de dispositifs optiques non linéaires et de revêtements antireflets [23]. Ainsi, l'analyse de cette

courbe permet de mieux comprendre l'interaction entre la lumière et les électrons dans  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  et d'explorer ses applications potentielles dans les technologies optiques avancées.



**Figure III.6 :** Indice de réfraction de l'alliage  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ .

### 3.3. Le coefficient d'extinction (Atténuation) :

Le coefficient d'extinction  $k_{xx}$  est un paramètre fondamental pour caractériser l'absorption optique d'un matériau. Il est directement relié à l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$ , défini comme suit :

$$\tilde{n} = n + i k \quad (\text{III.3})$$

Où :

(n) : est l'indice de réfraction réel.

(k) : représente l'extinction.

k est lié à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  par la relation suivante [24] :

$$\mathbf{k}(\omega) = \frac{\lambda}{4\pi} \epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Où :

$(\lambda)$  : La longueur d'onde du photon incident.

$(\omega)$  : La fréquence.

### 3.3.1. Analyse des variations de $(k_{xx})$ :

La courbe représentée sur la Figure III.7 montre que  $\mathbf{k} (xx)$  est pratiquement nul pour les faibles énergies, indiquant que le matériau est transparent dans cette gamme spectrale. Une augmentation rapide de  $\mathbf{k} (xx)$  est observée à partir de **4.5 eV**, ce qui correspond à la transition bande de valence – bande de conduction et indique la valeur du **gap optique** du matériau [25].

Un pic important est visible autour de **7.7 eV**, correspondant à une forte absorption optique attribuée à des transitions électroniques permises. Ces transitions sont influencées par la structure de bandes du matériau et la dispersion des états électroniques. De plus, la présence de plusieurs pics secondaires suggère des transitions électroniques supplémentaires [26].

### 3.3.2. Impact des calculs DFT :

Les résultats obtenus via les calculs DFT sous Wien2k, en utilisant l'approximation **mBJ (modified Becke-Johnson)**, montrent une bonne concordance avec cette courbe. En effet, la densité d'états électroniques (DOS) calculée met en évidence la présence de transitions électroniques directes qui justifient ces variations de  $\mathbf{k} (xx)$  [27].

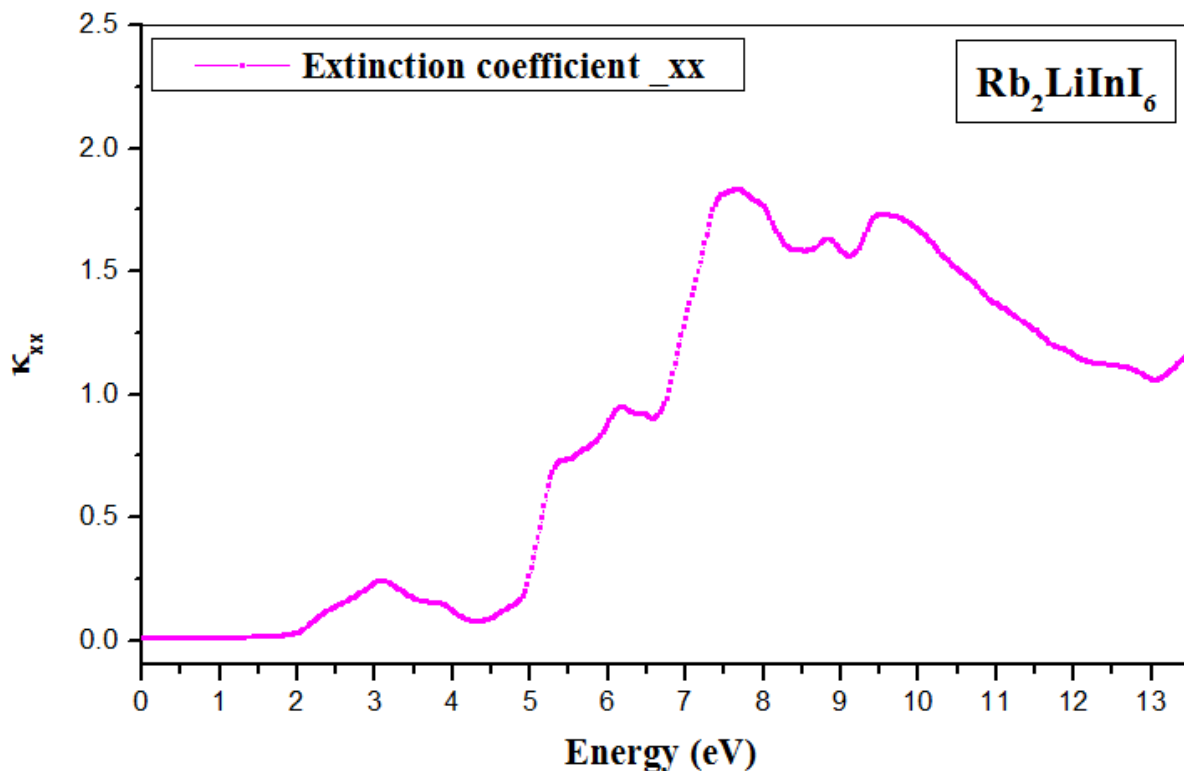
L'absorption optique du matériau peut être analysée à travers le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  qui est relié à  $(\mathbf{k})$  par la relation suivante [28] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III.5})$$

Ce paramètre est crucial pour déterminer les performances du matériau en optoélectronique, notamment pour des applications dans les détecteurs UV ou les dispositifs de conversion d'énergie lumineuse.

### 3.3.3. Conclusion:

L'analyse du coefficient d'extinction met en évidence une forte absorption à partir de **1.58 eV**, confirmant le caractère semi-conducteur du matériau.



**Figure III.7** : Le coefficient d'extinction (Atténuation) optique de l'alliage **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**.

### 3. 4.Réflexivité:

La figure III.8 représente la variation de la réflectivité  $R_{xx}$  en fonction de l'énergie photonique pour le matériau **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**. La réflectivité est un paramètre clé permettant d'évaluer la fraction de lumière réfléchiée par la surface du matériau lorsqu'il est soumis à une excitation électromagnétique. Elle est directement liée aux indices de réfraction et d'extinction par la relation :

$$R = \left| \frac{n-1+iK}{n+1+iK} \right|^2 \quad (\text{III.6})$$

Où :

**n**: est l'indice de réfraction et **k**:coefficient d'extinction [30].

### 3.4.1. Analyse de la courbe :

#### 3.4.1.1. Faible réflectivité aux basses énergies ( $E < 3\text{eV}$ ) :

La réflectivité est très basse dans cette région, ce qui suggère que le matériau absorbe ou transmet une grande partie du rayonnement incident [31].

Ce comportement est typique des matériaux ayant un gap optique dans cette gamme d'énergie, ce qui signifie qu'ils sont transparents aux photons de basse énergie [32].

#### 3.4.1.2. Augmentation progressive de la réflectivité entre 3 et 10 eV :

Une croissance significative est observée à partir de 3 eV, avec plusieurs oscillations qui coïncident généralement avec les pics observés dans le coefficient d'extinction (Figure III.7) [33].

Cette tendance est liée aux transitions électroniques inter bandes qui deviennent possibles lorsque l'énergie des photons incidents dépasse le gap optique.

La corrélation entre la réflectivité et le coefficient d'extinction confirme que l'absorption optique joue un rôle majeur dans l'évolution de la réflectivité [34].

#### 3.4.1.3. Stabilisation et oscillations à haute énergie ( $E > 10\text{eV}$ ) :

Après 10 eV, la réflectivité semble se stabiliser avec de légères oscillations. Ce comportement pourrait être attribué à des transitions électroniques secondaires et à l'influence des effets plasmoniques [35].

**3.4.1.4. Lien avec la structure électronique et les autres propriétés optiques :**

La réflectivité étant définie en fonction de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$ , son évolution suit logiquement celle de ces deux paramètres [30].

La montée de la réflectivité à partir de 3 eV coïncide avec la région où le coefficient d'extinction devient significatif, indiquant une absorption accrue [32].

La présence de pics dans la réflectivité peut être mise en relation avec la densité d'états électroniques et les transitions optiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction [33].

**3.4.1.5. Impact des conditions de calcul DFT :**

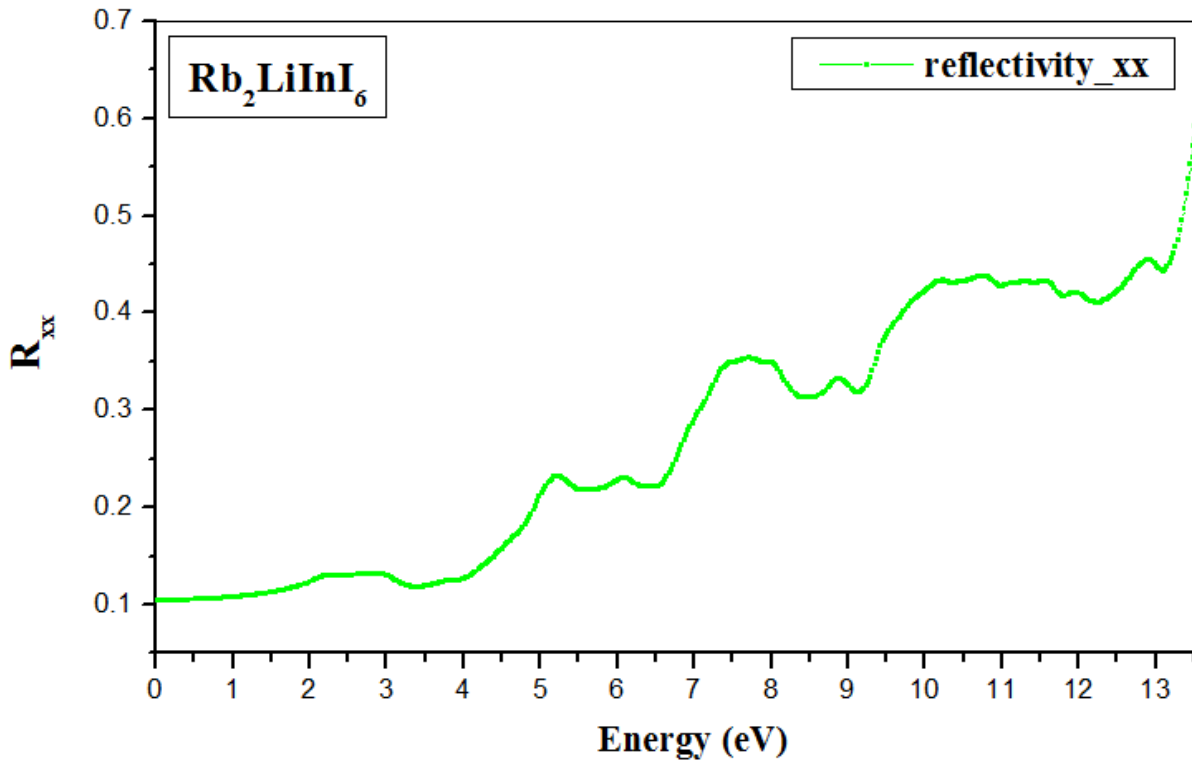
La précision des résultats obtenus dépend fortement du choix du potentiel d'échange-corrélation utilisé dans la DFT.

Un potentiel sous-estimant l'écart de bande  $E_g$  pourrait décaler les pics de réflectivité vers les basses énergies, tandis qu'un potentiel plus précis, comme **mBJ**, permettrait d'affiner les prédictions [31].

**3.4.1.6. Conclusion :**

L'analyse de la réflectivité de **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** montre une faible réflexion aux basses énergies, une augmentation progressive avec l'absorption optique et une stabilisation dans l'ultraviolet. Cette tendance est cohérente avec la structure électronique du matériau et ses propriétés optiques dérivées.

L'étude expérimentale de la réflectivité permettrait de valider ces prédictions et d'optimiser son utilisation potentielle dans des applications optoélectroniques [29].



**Figure III.8 :** Réflectivité optique de l'alliage  $Rb_2LiInI_6$ .

### 3.5. Absorption:

La Figure III.9 représente l'évolution du coefficient d'absorption du matériau  $Rb_2LiInI_6$  en fonction de l'énergie des photons incidents. L'absorption optique est un paramètre crucial pour comprendre les propriétés électroniques et optiques d'un matériau, notamment pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque.

#### 3.5.1. Détermination du gap optique :

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est directement lié à la structure électronique du matériau. On observe le début de l'augmentation de coefficient d'absorption autour de **1.58 eV**, ce qui correspond à l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) du matériau. Cette valeur est cohérente avec des calculs de la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bande obtenus par DFT dans d'autres études sur des matériaux halogénés similaires [35, 36].

### 3.5.2. Comportement du coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de **7.3 eV**, suivi d'une décroissance. Cette tendance est typique des matériaux présentant des transitions électroniques inter bandes entre la bande de valence et la bande de conduction. L'intensité du pic d'absorption peut être attribuée aux transitions électroniques directes, notamment des transitions entre les orbitales de type I-5p (valence) et In-5s/5p (conduction) [37]

### 3.5.3. Conclusion :

L'analyse du coefficient d'absorption du **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** met en évidence un gap optique aux alentours de **1.58 eV**, indiquant un comportement semi-conducteur avec des transitions électroniques majoritairement directes. L'intensité du pic autour de **7 eV** souligne la présence de fortes transitions électroniques impliquant les orbitales des atomes constitutifs. Ces résultats confirment le potentiel du matériau pour des applications en optoélectronique.

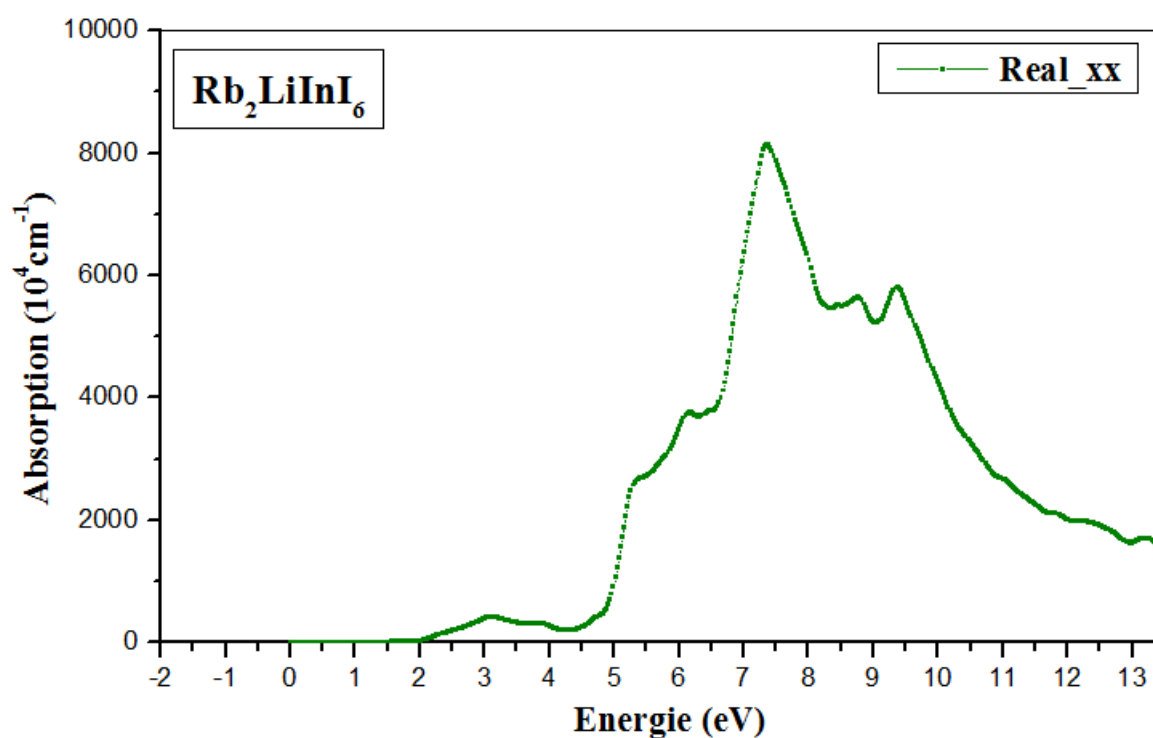


Figure III.9 : Coefficient d'absorption de l'alliage **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**.

### 3.6. Conductivité:

La figure III.10 présente l'évolution de la conductivité optique ( $\sigma_x$ ) en fonction de l'énergie pour le matériau  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ . Cette analyse vise à expliquer les caractéristiques de cette courbe en lien avec les propriétés électroniques et cristallines du matériau.

#### 3.6.1. Analyse du comportement optique :

Le début de l'augmentation de la conductivité optique est observé autour de **1.58 eV**, ce qui indique l'existence d'un **gap optique** correspondant à l'énergie minimale nécessaire pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [38].

Un pic important apparaît aux alentours de **7.36 eV**, ce qui suggère une absorption élevée des photons incidents due aux **transitions électroniques inter bandes** dominantes. Après ce maximum, la conductivité diminue progressivement avec certaines oscillations, qui peuvent être liées à des transitions électroniques secondaires et aux effets de densité d'états [39].

#### 3.6.2. Influence des propriétés cristallines :

La structure cristalline joue un rôle essentiel dans la détermination de la conductivité optique en raison de son impact sur la distribution des bandes électroniques. Dans  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , la présence d'éléments lourds tels que **Rb** et **I**, influencent la position et l'intensité des pics d'absorption optique [40].

L'étude des **bandes électroniques et de la densité d'états (DOS)**, réalisée à l'aide du logiciel **Wien2k**, permet de confirmer que les transitions électroniques responsables des pics d'absorption sont en accord avec la distribution des états électroniques disponibles.

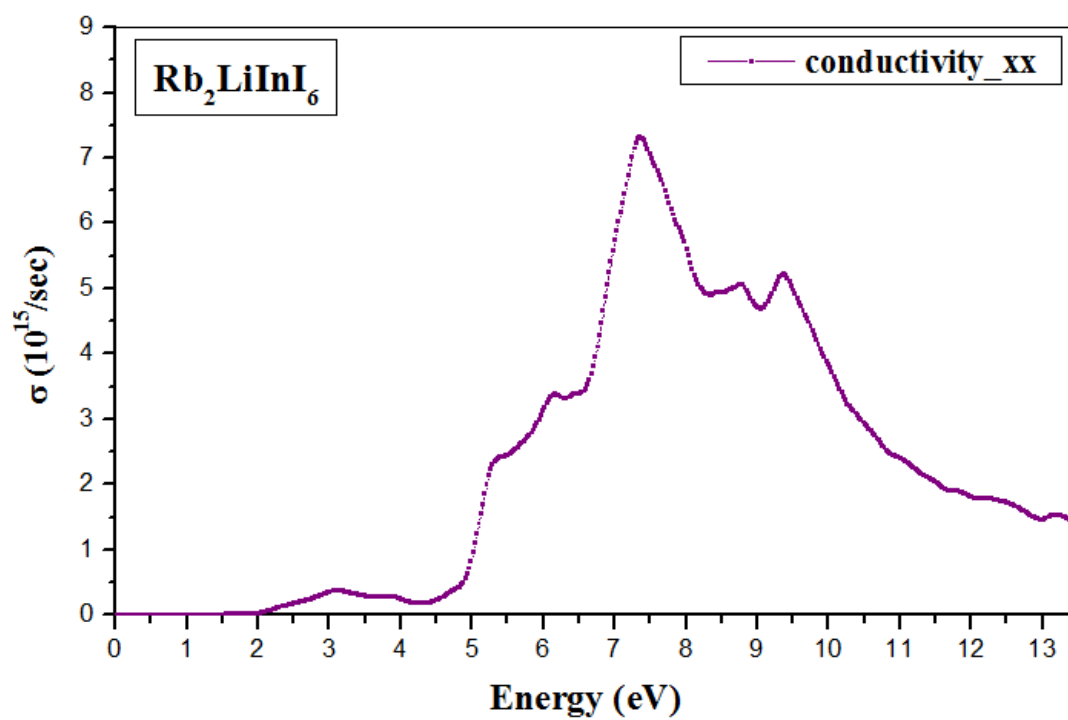
### 3.6.3. Perspectives et améliorations :

- **Étude des effets thermiques** : Une analyse de l'évolution de la conductivité optique à différentes températures permettrait d'évaluer la stabilité thermique du matériau et son potentiel d'application dans des environnements extrêmes.
- **Applications potentielles** : La forte absorption dans le domaine des hautes énergies suggère des applications possibles dans les détecteurs UV ou les dispositifs optoélectroniques avancés.

### 3.6.4 Conclusion :

L'analyse de la conductivité optique de  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  met en évidence un comportement optique dominé par des transitions inter bandes significatives, avec une absorption maximale autour de **7 eV**. L'étude des bandes électroniques et de la densité d'états a permis de relier ces observations aux caractéristiques structurales du matériau.

Les perspectives d'amélioration, telles que l'étude des effets thermiques, ouvrent la voie à de nouvelles applications dans le domaine des dispositifs optoélectroniques, notamment dans les détecteurs UV. **Cette étude constitue une base pour des investigations expérimentales futures visant à confirmer les résultats obtenus théoriquement.**



**Figure III.10 :** Conductivité optique de l'alliage  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ .

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

1. P Hohenberg and WJPR Kohn, "Density functional theory (DFT)," *Phys. Rev* 136 (1964), B864 (1964).
2. David J Singh and Lars Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. (Springer Science & Business Media, 2006).
3. Georg Kresse and Jürgen Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Physical review B* 47 (1), 558 (1993).
4. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters* 77 (18), 3865 (1996).
5. Mark Fox, *Optical properties of solids*. (Oxford university press, 2010).
6. Steven G Louie, "First-principles theory of electron excitation energies in solids, surfaces, and defects," *Topics in Computational Materials Science* 96 (1998).
7. Mark T Weller and Mark T Weller, *Inorganic materials chemistry*. (Oxford University Press Oxford, 1994).
8. Koichi Momma and Fujio Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Applied Crystallography* 44 (6), 1272-1276 (2011).
9. Siyu Jiang, Manying Liu, Dandan Zhao, Yanru Guo, Junjie Fu, Yan Lei, Yange Zhang, and Zhi Zheng, "Doping strategies for inorganic lead-free halide perovskite solar cells: progress and challenges," *Physical Chemistry Chemical Physics* 26 (6), 4794-4811 (2024).
10. Peter Blaha, "WIEN2k: an augmented plane wave plus local orbital package for the electronic structure of solids," (2024).
11. John Wiley, "Introduction to solid state physics," New York 185 (1986).
12. Richard M Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. (Cambridge university press, 2020).
13. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* 60 (1), 155-169 (2001).

14. Francis Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," *Physical review* 71 (11), 809 (1947).
15. Robert D Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Foundations of Crystallography* 32 (5), 751-767 (1976).
16. Kieron Burke, John P Perdew, and Matthias Ernzerhof, "Why the generalized gradient approximation works and how to go beyond it," *International journal of quantum chemistry* 61 (2), 287-293 (1997).
17. Fabien Tran and Peter Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters* 102 (22), 226401 (2009).
18. John P Perdew, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77, 3868 (1997).
19. YU Peter and Manuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties.* (Springer Science & Business Media, 2010).
20. Fabien Tran, Robert Laskowski, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, "Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 75 (11), 115131 (2007).
21. Tatsuya Shishidou, AJ Freeman, and Ryoji Asahi, "Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet CoS<sub>2</sub>," *Physical Review B* 64 (18), 180401 (2001).
22. Joseph M Fox, Thomas J Katz, Sven Van Elshocht, Thierry Verbiest, Martti Kauranen, Andre Persoons, Tienthong Thongpanchang, Todd Krauss, and Louis Brus, "Synthesis, self-assembly, and nonlinear optical properties of conjugated helical metal phthalocyanine derivatives," *Journal of the American Chemical Society* 121 (14), 3453-3459 (1999).
23. Robert W Boyd, "Material slow light and structural slow light: similarities and differences for nonlinear optics," *Journal of the Optical Society of America B* 28 (12), A38-A44 (2011).

24. Mahlen DT Fox, Paul French, Chris Peters, Duncan P Hand, and Julian DC Jones, "Applications of optical sensing for laser cutting and drilling," *Applied optics* 41 (24), 4988-4995 (2002).
25. Peter Y Yu, Manuel Cardona, Peter Y Yu, and Manuel Cardona, "Optical properties I," *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 243-344 (2010).
26. Xian-Hao Zhao, Yan-Lin Tang, Tian-Yu Tang, Xin-Feng Diao, Li-Ke Gao, Quan Xie, Bin Shi, Li Yuan, and Li-Min Lu, "Study on mechanical, electronic and optical properties of Pb-free double halide perovskites  $\text{In}_2\text{TiX}_6$  (X= Cl, Br, I) for solar cells based on first-principles," *Materials Today Communications* 26, 102180 (2021).
27. Sadao Adachi, *The handbook on optical constants of semiconductors: In tables and figures.* (World Scientific, 2012).
28. Jan Tauc, "Amorphous semiconductors," *Physics Today* 29 (10), 23-31 (1976).
29. Yong Wang, Stephan Lany, Jaâfar Ghanbaja, Yannick Fagot-Revurat, Yuan Ping Chen, Flavio Soldera, David Horwat, Frank Mücklich, and Jean-François Pierson, "Electronic structures of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , and  $\text{CuO}$ : A joint experimental and theoretical study," *Physical Review B* 94 (24), 245418 (2016).
30. Fabien Tran, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential," *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (19), 196208 (2007).
31. Peter Y Yu, Manuel Cardona, Peter Y Yu, and Manuel Cardona, "Electrical transport," *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, 203-241 (2010).
32. Christos D Dimitrakopoulos and Patrick RL Malenfant, "Organic thin film transistors for large area electronics," *Advanced materials* 14 (2), 99-117 (2002).
33. John P Perdew, K Burke, and MJPRL Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters* 80 (4), 891 (1998).
34. Sadao Adachi, *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: numerical data and graphical information.* (Springer Science & Business Media, 2013).

35. Sadao Adachi, Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors: Materials and fundamental principles. (Springer Science & Business Media, 2012).
36. John P Perdew, Stefan Kurth, Aleš Zupan, and Peter Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," Physical review letters 82 (12), 2544 (1999).
37. Fernando Valadares, Ivan Guilhon, Lara K Teles, and Marcelo Marques, "Electronic structure panorama of halide perovskites: approximated DFT-1/2 quasiparticle and relativistic corrections," The Journal of Physical Chemistry C 124 (34), 18390-18400 (2020).
38. Peter Y Yu, Fundamentals of semiconductors. (Springer, 2005).
39. Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Stephen B Cronin, and A Gomes Souza Filho, "Solid state properties," Alemania: Springer-Verlag (2018).
40. Jeongnim Kim, Andrew D Baczewski, Todd D Beaudet, Anouar Benali, M Chandler Bennett, Mark A Berrill, Nick S Blunt, Edgar Josué Landinez Borda, Michele Casula, and David M Ceperley, "QMCPACK: an open source ab initio quantum Monte Carlo package for the electronic structure of atoms, molecules and solids," Journal of Physics: Condensed Matter 30 (19), 195901 (2018).

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, nous avons mené une investigation théorique approfondie sur le composé **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>**, en mettant l'accent sur ses **propriétés structurales, électroniques, et optiques**, à l'aide de la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** implémentée dans le code **Wien2k**. Les résultats obtenus révèlent une **Structure cristalline stable**, cohérente avec les tendances observées dans les halogénures doubles, notamment ceux de type **A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub>**.

Sur le plan électronique, **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** présente un **gap d'énergie direct**, suggérant un **comportement semi-conducteur** favorable à diverses applications optoélectroniques.

L'analyse de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la conductivité optique de **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** confirme son comportement de semi-conducteur avec une forte absorption dans la gamme de l'**ultraviolet**. La technologie des matériaux utilisant des pics importants dans la région ultraviolette (UV) trouve des applications variées, notamment dans les domaines de la désinfection, de la spectroscopie, et de l'impression.

Cette étude théorique met en évidence le **potentiel fonctionnel** de **Rb<sub>2</sub>LiInI<sub>6</sub>** et ouvre la voie à des travaux expérimentaux complémentaires pour valider ses performances.

En perspectives, nous souhaitons étudier d'autres propriétés physiques (Phonon, mécaniques, thermoélectriques et thermodynamique) de ce matériau et faire une analyse comparative avec d'autres matériaux de la même Famille (**A<sub>2</sub>LiInX<sub>6</sub>**).

**Abstract:**

This thesis is devoted to the theoretical study of the structural and optical properties of the inorganic compound  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ . This material, which belongs to the family of double perovskites halides, is attracting growing interest due to its potential applications in optoelectronics. The analysis was carried out using density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code, based on the full potential augmented linearized plane wave (FP-LAPW) method. The calculations were used to determine the ground-state crystal structure and to extract the lattice parameters, formation energy, and the stability of the compound. In parallel, the study of optical properties revealed interesting behavior in terms of dielectric response, absorption function, and refractive index. These results provide a better understanding of the potential of  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  in the field of optoelectronic devices, particularly as a candidate for photovoltaic cells or ultraviolet detectors.

**Keywords:** Electronic, optic properties,  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , DFT, FP-LAPW

**Résumé :**

Ce mémoire est consacré à l'étude théorique des propriétés structurales et optiques du composé inorganique  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ . Ce matériau, appartenant à la famille des halogénures double pérovskites, suscite un intérêt croissant en raison de ses potentielles applications en optoélectronique. L'analyse a été menée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code Wien2k, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW). Les calculs ont permis de déterminer la structure cristalline à l'état fondamental et d'en extraire les paramètres de maille, l'énergie de formation ainsi que la stabilité du composé. En parallèle, l'étude de propriétés optiques a révélé un comportement intéressant en termes de réponse diélectrique, de fonction d'absorption et d'indice de réfraction. Ces résultats permettent de mieux comprendre le potentiel de  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  dans le domaine des dispositifs optoélectroniques, notamment en tant que candidat pour des cellules photovoltaïques ou des détecteurs ultraviolet.

**Mots clés:** Propriétés électroniques, optiques,  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ , DFT, FP-LAPW.

**ملخص :**

يُكرّس هذا البحث للدراسة النظرية للخصائص البنيوية والبصرية لمركب غير عضوي. ينتمي هذا المركب  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$  إلى عائلة الهالوجين ذات البيروفيستات المزدوج، ويحظى باهتمام متزايد نظراً لإمكاناته الواعدة في تطبيقات الإلكترونيات الضوئية. تم إجراء التحليل باستخدام نظرية كثافة الحالة DFT كما هي مطبقة في برنامج Wien2k والذي يعتمد على طريقة الموجات المستوية المعززة ذات الكمون كامل FP-LAPW. أتاحت الحسابات تحديد البنية البلورية في حالة الطاقة الأساسية واستخراج ثوابت الشبكة، وطاقة التكوين، بالإضافة إلى استقرار المركب. وفي الوقت نفسه، كشفت دراسة الخصائص البصرية عن سلوك مميز من حيث الاستجابة العازلة، ودالة الامتصاص، ومعامل الانكسار. تُساهم هذه النتائج في فهم أفضل لإمكانات في مجال الأجهزة الإلكترونية الضوئية، وخاصة كمرشح للخلايا الشمسية أو أجهزة الكشف بالأشعة تحت البنفسجية.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الإلكترونية، الضوئية ، FP-LAPW ، DFT ،  $\text{Rb}_2\text{LiInI}_6$ .