

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

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin
d'études Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

GUEMRICHE Asma

Intitulé

**Propriétés structurales, électroniques et optiques d'une monocouche
de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$)**

Sous la Direction de : Dr. BAKHTATOU Ali

Juin 2022

Dédicaces

C'est avec fierté, honneur, grand plaisir et énorme joie que je dédie ce modeste travail :
À mon très cher père, qui se tient toujours derrière moi, m'encourage et me soutient pour aller
loin, merci d'avoir toujours été là quand j'avais besoin de toi. Pour toi j'irai loin.

A ma très chère maman, grâce à toi que je suis là.

A ma unique sœur Djaouida et ses enfants : Naoufel, Ahmed et Ritelle.

A tous mes frères Ibrahim, Tarik, Bilal, Mouhssen et Mohammed,

Merci d'être toujours là pour moi.

Aux meilleurs amis du monde Asma, Khawla, Ghadir.

Merci de m'avoir aidée, encouragée et guidée dans ce travail.

A mes meilleures Alya et Randa et ceux qui ont veillé sur ma réussite durant les années
d'étude.

Qu'ALLAH vous bénisse tous.

G. Asma

Remerciements

Au terme de ce travail,

Je tiens en premier lieu à remercier ALLAH qui m'a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements à mon encadreur Dr. Ali Bakhtatou pour ses conseils, son grand soutien, sa patience et sa disponibilité tout le long du travail.

Je remercie les membres de jury pour avoir acceptés de juger mon travail.

Je n'oublie pas de remercier le Professeur Kamel Zanet pour m'avoir aidé, guidé et pour sa gentillesse et sa disponibilité tout le temps.

Je tiens aussi à remercier tous les professeurs du département des sciences de la matière.

G. Asma

Dans ce mémoire de master, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) dans sa forme bidimensionnel ($2D$). Les calculs ont été effectués par simulation à l'aide du code VASP, qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation du gradient généralisée plus l'interaction de van der Waals (GGA + vdW).

Le $\alpha - SnO 2D$ a été exfolié expérimentalement de sa forme cristalline tétragonale tridimensionnelle. On a calculé théoriquement le paramètre de maille a de notre structure bidimensionnelle et montré qu'il concorde avec le paramètre expérimental. On a calculé aussi les distances des liaisons $Sn-O$ et $Sn-Sn$, l'épaisseur d de la monocouche et les angles \widehat{OSnO} et \widehat{SnOSn} .

Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures des bandes, la densité d'état totale et les densités d'états partielles et on a montré en particulier que notre matériau est un semi-conducteur à large gap indirecte, contrairement à sa structure $3D$ qui présente un petit gap indirect. Enfin, On a étudié les propriétés optiques de notre matériau pour des photons incidents parallèles à l'axe c dont l'énergie varie de $0 eV$ à $20 eV$. On a calculé les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe ainsi que l'absorbance, la réflectance et la transmittance.

Mots clés: $\alpha - SnO$ - $2D$ - DFT - LDA - GGA - vdW - VASP - Semi-conducteur - Absorbance - Réflectance – Transmittance.

In this Master's thesis, we have calculated the structural, electronic and optical properties of alpha tin oxide ($\alpha - SnO$) in its two-dimensional (2D) form. The calculations were performed by simulation using the VASP code, which uses the Density Functional Theory (DFT). The exchange-correlation potential has been treated in the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation (GGA), and in the generalized gradient approximation plus van der Waals interaction (GGA + vdW).

The 2D $\alpha - SnO$ has been experimentally exfoliated from its three-dimensional (3D) tetragonal crystal form. We theoretically calculated the lattice parameter of our two-dimensional structure and showed that it agrees with the experimental parameter. Also, we have calculated the distances of the $Sn-O$ and $Sn-Sn$ bonds, the thickness d of the monolayer and the angles \widehat{OSnO} and \widehat{SnOSn} .

For the electronic properties, we've calculated the band structures, the total density of states and the partial densities of states and showed in particular that our material is an indirect wide-gap semiconductor, the contrary of its 3D structure, which has a small indirect gap. Finally, we studied the optical properties of our material for incident photons parallel to the c axis whose energy varies between 0 eV and 20 eV. The real and imaginary parts of the complex dielectric function as well as the absorbance, reflectance and transmittance were calculated.

Keywords: $\alpha - SnO$ - 2D - DFT - LDA - GGA - vdW - VASP - Semiconductor - Absorbance - Reflectance - Transmittance.

في أطروحة الماجستير هذه ، قمنا بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية لأكسيد القصدير ألفا ($\alpha - SnO$) في شكله ثنائي الأبعاد (2D). تم إجراء هذه الحسابات عن طريق المحاكاة، باستخدام كود الحساب VASP ، الذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت معالجة إمكانية التبادل و الارتباط في تقريب الكثافة المحلية (LDA) ، تقريب التدرج المعمم (GGA) و تقريب التدرج المعمم بالإضافة إلى تفاعل فاندار فولز ($GGA + vdW$).

بعد ما تم عزل $2D \alpha - SnO$ تجريبياً من شكله ثلاثي الأبعاد. قمنا نظرياً بحساب ثابت الشبكة للبنية ثنائية الأبعاد وأظهرت النتائج توافقه مع ثابت الشبكة للنتائج التجريبية. قمنا كذلك بحساب طول الروابط Sn_O و Sn_Sn ، وسمك الطبقة الأحادية d والزوايا \widehat{OSnO} و \widehat{SnOSn} .

بالنسبة للخصائص الإلكترونية ، قمنا بحساب بنية عصابات الطاقة ، والكثافة الإجمالية للحالات ، والكثافة الجزئية للحالات. بينت هذه النتائج بشكل خاص أن المادة المدروسة هي نصف ناقل ذي فجوة واسعة غير مباشرة ، على عكس بنيته ثلاثية الأبعاد والتي تتميز بفجوة صغيرة غير مباشرة. أخيراً ، قمنا بدراسة الخصائص الضوئية لمادتنا في شكلها ثنائي الأبعاد لفوتونات تم إسقاطها عليه بشكل موازي للمحور c والتي تتراوح طاقتها بين 0 eV و 20 eV . كما قمنا بحساب الجزء الحقيقي و التخيلي لدالة تبديد العازل الكهربائي المركبة و كذلك الامتصاص والانعكاس والنفذية.

الكلمات المفتاحية :

$\alpha - SnO$ - 2D - DFT - LDA - GGA - vdW - VASP - أشباه الموصلات - الامتصاص - الانعكاس - النفذية.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	I
ABSTRACT	II
ملخص	III
TABLE DES MATIÈRES	IV
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES ABRÉVIATIONS	X
Introduction générale	01

Chapitre I : L'oxyde d'étain alpha bidimensionnel.

I.1	03
Introduction	03
I.2 L'étain	05
I.3 Les oxydes d'étain	05
I.3.1 Le dioxyde d'étain SnO_2	05
I.3.2 Le monoxyde d'étain SnO	07
I.4 L'oxyde d'étain alpha bidimensionnel	07
I.4.1 Matériaux 2D	08
I.4.2 Les oxydes métalliques 2D	08
I.4.3 La synthèse expérimental de l'oxyde d'étain alpha bidimensionnel	09
I.4.4 Propriétés et Applications du $\alpha - SnO$ (3D)	10
I.4.5 Propriétés et Applications du $\alpha - SnO$ (2D)	11
Références	

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction	13
II.2 Équation de Schrödinger	13
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	14
II.4 Approximation de Hartree	16

II.5 Approximation de Hartree-Fock	17
II.6 Fondations de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	18
II.6.1 Introduction	18
II.6.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
II.6.3 Equations de Kohn-Sham	19
II.6.4 Principe du cycle auto-cohérent	21
II.7 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC)	23
II.7.1 Approximation de la densité locale <i>LDA</i>	23
II.7.2 Approximation du Gradient Généralisé <i>GGA</i>	24
II.8 Théorème de Bloch et base d'ondes planes	25
II.9 Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW)	26
II.9.1 Pseudo-Potentiel	26
II.9.2 Le formalisme PAW	27
II.10 Code VASP	27
II.11 Les fichiers principaux du code VASP	28
Références	30

Chapitre III : Propriétés structurales

III.1 Introduction	31
III.2 Structure cristalline de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) dans sa forme 3D	31
III.3 Structure cristalline de l'oxyde d'étain alpha 2D	34
III.4 Optimisation des paramètres de calcul E_{Cut} et $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$	35
III.4.1 Optimisation de l'énergie de coupure E_{Cut}	35
III.4.2 Optimisation de nombre de point $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$	36
III.5 Calcul des paramètres de structure du $\alpha - SnO$ (2D)	38
III.5.1 Paramètres structuraux de la <i>LDA</i>	38
III.5.2 Paramètres structuraux de la <i>GGA</i>	39
III.5.3 Paramètres structuraux de la (<i>GGA + vdW</i>)	40
III.6 Calcul de l'énergie de cohésion	44
Références	46

Chapitre IV : Propriétés électroniques

IV.1 Introduction	48
IV.2 Bandes d'énergie	49
IV.3 Densités d'état électronique	54
IV.3.1 Densité d'état totale	54
IV.3.2 Densités d'états partielles	56
Références	59

Chapitre V : Propriétés optiques

V.1 Introduction	60
V.2 Principales grandeurs optiques	60
V.3 Calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$	63
V.4 L'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$	66
Références	68
Conclusion générale	69

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : L'étain.	04
Figure I.2 : Cassitérite du SnO_2	05
Figure I.3 : Structure de type rutile du SnO_2	05
Figure I.4 : Poudre du $\alpha - SnO$	06
Figure I.5 : Structure du type litharge	06
Figure I.6 : Poudre du $\beta - SnO$	07
Figure I.7 : Structure du $\beta - SnO$	07
Figure I.8 : Méthode d'exfoliation du graphène	08
Figure I.9 : Représentation schématique de la méthode de synthèse d'une monocouche $\alpha - SnO$	09
Figure II.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT	22
Figure II.2 : Fichiers d'entrée et de sorties du calcul du code VASP	29
Figure III.1 : Structure cristalline de l'oxyde d'étain 3D	33
Figure III.2 : Interaction de van der Waals	34
Figure III.3 : Structure cristalline de l'oxyde d'étain 2D	35
Figure III.4 : Energie totale E en fonction de l'énergie de coupure E_{Cut}	36
Figure III.5 : Energie totale en fonction du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$)	37
Figure III.6 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation LDA	39
Figure III.7 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA	40
Figure III.8 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation ($GGA + vdW$)	41

<u>Figure IV.1</u> : Classification des matériaux basée sur la théorie des bandes d'énergie	49
<u>Figure IV.2</u> : Première zone de Brillouin de la structure de l'oxyde d'étain (2D)	50
<u>Figure IV.3</u> : Structure de bandes d'énergie du <i>SnO</i> calculée par la <i>LDA</i>	51
<u>Figure IV.4</u> : Structure de bandes d'énergie du <i>SnO</i> calculée par la <i>GGA</i>	52
<u>Figure IV.5</u> : Structure de bandes d'énergie du <i>SnO</i> calculée par la (<i>GGA + vdW</i>)	52
<u>Figure IV.6</u> : Densité d'état totale calculée par la <i>LDA</i>	54
<u>Figure IV.7</u> : Densité d'état totale calculée par la <i>GGA</i>	55
<u>Figure IV.8</u> : Densité d'état totale calculée par la (<i>GGA + vdW</i>)	55
<u>Figure IV.9</u> : Densités partielles calculées par la <i>LDA</i>	57
<u>Figure IV.10</u> : Densités partielles calculées par la <i>GGA</i>	57
<u>Figure IV.11</u> : Densités partielles calculées par la (<i>GGA + vdW</i>)	58
<u>Figure V.1</u> : Absorption, réflexion et transmission d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur <i>d</i>	63
<u>Figure V.2</u> : Les courbes de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations <i>LDA</i> , <i>GGA</i> et (<i>GGA + vdW</i>)	64
<u>Figure V.3</u> : Courbes de l'absorbance $A(\omega)$, de la réflectance $R(\omega)$ et de la transmittance $T(\omega)$ de l'oxyde d'étain alpha (2D), calculées par la <i>LDA</i> , la <i>GGA</i> et la (<i>GGA + vdW</i>)	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Quelques propriétés de l'étain	04
Tableau III.1 : Comparaison entre nos paramètres de structure du $\alpha - SnO$, calculés dans sa forme bidimensionnelle (2D), avec des résultats expérimentaux	42
Tableau III.2 : Comparaison entre nos paramètres de structure de l'oxyde du $\alpha - SnO$, calculés dans sa forme 2D, à celles dans sa forme 3D dans l'approximation LDA et GGA et GGA + vdW	43
Tableau III.3 : Énergie de cohésion du $\alpha - SnO$ calculée par la LDA et la GGA et la (GGA + vdW)	44
Tableau III. 4 : Comparaison entre l'énergie de cohésion du SnO 2D et 3D dans les approximations LDA, GGA et (GGA + vdW)	45
Tableau IV.1 : Les paramètres de maille a du $\alpha - SnO$ utilisés dans les calculs	48
Tableau IV.2 : Les coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin	50
Tableau IV.3 : Comparaison de nos gaps calculés avec les valeurs théoriques et expérimentales	53
Tableau IV.4 : Valeurs des gaps directs aux principaux points de haute symétrie pour les trois approximations LDA, GGA et (GGA + vdW)	54
Tableau IV.5 : Largeurs de la bande de valence BV et des sous bandes de valence BV1 et BV2 calculées par la LDA, la GGA, la (GGA + vdW) du $\alpha - SnO$ 2D et 3D	56
Tableau V.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique	65

LISTE DES ABRÉVIATIONS

TFT : Thin Film Transistors.

FET : Field-Effect Transistor.

DFT: Density Functional Theory.

SCF : Self-Consistent Field.

XC : Exchange-correlation.

LDA : Local Density Approximation.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

LSDA : Local Spin Density Approximation.

GGA+vdW : Generalized Gradient Approximation with van der Waals corrections.

BZ : Brillouin-zone.

Ecut : Cut-off Energy.

CPU : Central Processing Unit.

RAM : Random Access Memory.

VASP : Vienna Ab-initio Simulation Package.

PAW : Projected Augmented Waves.

BND : Band structure.

TDOS : Total Density Of States.

PDOS : Projected Density Of States.

VBM : Valence Band Maximum.

CBM : Conduction Band Minimum.

VB : Valence Band

Introduction générale

Introduction générale

La physique est la science qui étudie les phénomènes naturels et leurs évolutions. La physique de la matière condensée est la branche de la physique qui étudie les propriétés de la matière que nous sommes susceptibles de rencontrer à la surface de la Terre. Elle établit des théories qui permettent d'expliquer ces propriétés.

Le long du vingtième siècle, ces théories étaient formelles: les matériaux cristallins bidimensionnels ($2D$) étaient thermodynamiquement instables et ne pouvaient exister. En 2004, deux physiciens ont pu expérimentalement isoler un matériau bidimensionnel : le graphène. Cette découverte a attiré beaucoup d'attention et a ouvert la voie à la recherche de nouveaux matériaux $2D$ qui présentent des propriétés différentes de celle de leur forme tridimensionnelle. Beaucoup de matériaux $2D$ ont été prédits théoriquement ou synthétisés expérimentalement incluant les métaux, les semi-métaux, les isolants, les semi-conducteurs.

Les oxydes métalliques sont les matériaux les plus abondants sur la croûte terrestre. La plupart de ces oxydes sont des semi-conducteurs avec des propriétés électroniques intéressantes. Dans le cadre de la technologie, les semi-conducteurs $2D$ forment la base de la nouvelle industrie nano optoélectronique à cause de leurs caractéristiques électroniques et optiques.

Dans ce contexte, ce travail vise à étudier un de ces oxydes semi-conducteurs, l'oxyde d'étain alpha bidimensionnel ($\alpha - SnO$). Notre étude s'est portée sur le calcul de ses propriétés structurales, électroniques et optiques. On a utilisé la DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) pour étudier ces propriétés. Nos calculs ont été faits par simulation à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) dans le laboratoire de physique des matériaux L2PM à l'université 8 MAI 1945 de Guelma.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend une introduction générale, cinq chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est intitulé " L'oxyde d'étain alpha bidimensionnel " où on a présenté brièvement l'étain Sn , ses oxydes et en particulier l'oxyde SnO alpha dans ses deux formes tridimensionnel ($3D$) et bidimensionnel ($2D$). On a présenté aussi les différentes applications du $\alpha - SnO$.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans notre calcul théorique ainsi que quelques généralités sur le code de calcul VASP.

Dans le troisième chapitre, on a présenté nos résultats de calcul des propriétés structurales de l'oxyde d'étain $\alpha - SnO$ dans sa forme bidimensionnel. On a comparé nos résultats avec d'autres résultats théoriques ainsi qu'avec les résultats du $\alpha - SnO$ dans sa forme cristalline tridimensionnelle. On a aussi calculé l'énergie de cohésion de notre matériau et confirmer sa stabilité du point de vue énergie de cohésion.

Le quatrième chapitre a été consacré au calcul des propriétés électroniques de l'oxyde d'étain alpha dans sa forme bidimensionnelle. Les propriétés calculées portent sur sa structure de bandes (BND), sa densité d'état totale (TDOS) et ses densités d'état partielles (PDOS).

Le dernier chapitre porte sur le calcul des propriétés optiques de l'oxyde d'étain alpha $2D$. Les résultats comprennent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, l'absorbance, la réflectance et la transmittance. Les résultats seront présentés et commentés.

Ce mémoire est finalisé par une conclusion générale résumant les principaux résultats de notre recherche théorique.

Cette étude du $\alpha - SnO$ bidimensionnel est une continuation d'un travail de master, effectué durant l'année universitaire 2020/2021, par l'étudiante Chaoui Khawla, portant sur les propriétés structurales, électronique et optique du $\alpha - SnO$ tridimensionnel.

Chapitre I
L'oxyde d'étain alpha bidimensionnel

CHAPITRE I

L'oxyde d'étain alpha bidimensionnel

I.1 Introduction

Dans ce mémoire de Master, on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) bidimensionnel. Nous donnerons dans ce chapitre, une brève présentation de l'étain Sn et de son oxyde SnO dans ses deux formes tridimensionnel (3D) et bidimensionnel (2D).

I.2 L'étain :

L'étain est un élément chimique de symbole Sn et de numéro atomique 50. Il appartient à la famille des cristallogènes du groupe 14 du tableau du Mendeleïev [1]. C'est un métal pauvre, de couleur grise-argent (Figure I.1), hautement cristallisé, malléable et moyennement ductile à température ambiante. Il résiste à la corrosion par l'eau de mer et l'eau douce. Quelques caractéristiques de ce métal sont représentées dans le Tableau (I.1).

L'étain existe sous deux formes allotropiques :

- L'étain alpha α , stable à basse température en dessous de $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, de couleur grise et de structure diamant.
- L'étain bêta β , stable au-dessus de $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, de couleur blanche et de structure tétragonale centrée [2].

C'est une ressource non renouvelable [3].



Figure I.1 : L'étain [4].

Tableau I.1 : Quelques propriétés de l'étain [1].

Numéro atomique	50
Masse Atomique	118,710 <i>u</i>
Configuration électronique	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Électronégativité	1,96
Point de fusion	231,93 °C
Point de vaporisation	2 602 °C
Affinité électronique	1,112 <i>eV</i>
1^{er} Énergie d'ionisation	7,344 <i>eV</i>
2^{ème} Énergie d'ionisation	14,632 <i>eV</i>
3^{ème} Énergie d'ionisation	30,502 <i>eV</i>
Rayon atomique (Van der Waals)	0,162 <i>nm</i>
Masse volumique	5,77 <i>g.cm⁻³</i> (alpha) 7,3 <i>g.cm⁻³</i> (beta)
Isotopes	10

I.3 Les oxydes d'étain :

Les oxydes d'étain existent essentiellement sous deux formes:

I.3.1 Le dioxyde d'étain SnO_2 :

Le dioxyde d'étain de formule SnO_2 , est connu sous le nom de l'oxyde stannique (IV) (à cause du degré d'oxydation +4 du Sn). Il a une structure cristalline rutile tétragonale centrée (Figure I.3), de paramètres de maille $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.186 \text{ \AA}$. Son groupe d'espace est $P4/mnm$ dans la notation de Hermann-Mauguin [5]. C'est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite [6]. Il existe dans la nature sous forme d'une roche, la cassitérite : principal minerai pour l'extraction de l'étain [7] (Figure I.2). C'est l'oxyde d'étain le plus abondant et le plus thermodynamiquement stable [8].



Figure I.2 : Cassitérite du SnO_2 [9].

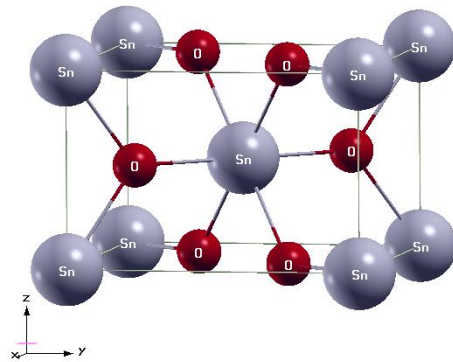


Figure I.3 : Structure de type rutile du SnO_2 .

I.3.2 Le monoxyde d'étain SnO :

Le monoxyde d'étain existe sous deux formes cristallines, la forme alpha (α) et la forme massicot bêta (β).

➤ L'oxyde d'étain alpha $\alpha - SnO$:

L'oxyde d'étain alpha $\alpha - SnO$, appelé oxyde stanneux, est stable à température ambiante. Le degré d'oxydation de l'étain est (+2). Il est de couleur grise (Figure I.8). Sa structure cristalline

est tétragonale primitive litharge en forme de couches parallèles dans la direction c (Figure I.9). Ses paramètres de maille sont $a = b = 3.802 \text{ \AA}$ et $c = 4.838 \text{ \AA}$ [10]. Son groupe d'espace est $P4/nmm$ dans la notation d'Hermann-Mauguin [5]. C'est un semi-conducteur de type-p [11].

Dans ce mémoire, on s'est intéressé à l'oxyde d'étain alpha $\alpha - SnO$.



Figure I.4 : Poudre du $\alpha - SnO$ [12].

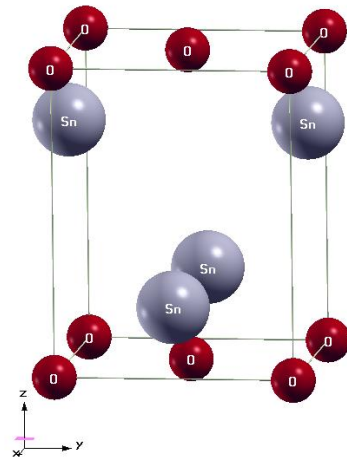


Figure I.5 : Structure de type litharge.

➤ **L'oxyde d'étain beta $\beta - SnO$:**

L'oxyde d'étain beta $\beta-SnO$, appelé oxyde stannique ou « massicot », est stable à haute température (supérieure à $540^{\circ}C$). Le degré d'oxydation de l'étain est (+4). Cet oxyde est de couleur blanche (Figure I.6). Sa structure cristalline est tétragonale rutile (Figure I.7). Ses paramètres de maille sont $a = b = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.186 \text{ \AA}$. Il appartient au groupe d'espace $P4/mnm$ dans la notation d'Hermann-Mauguin [5].



Figure I.6 : Poudre du $\beta - SnO$ [13].

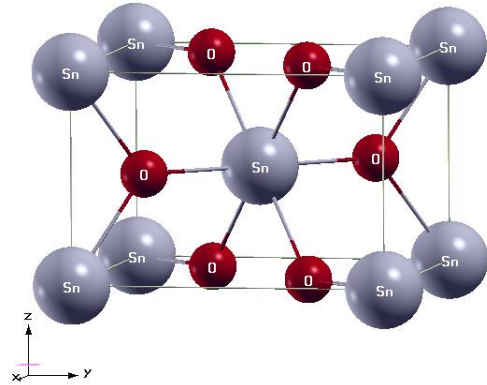


Figure I.7 : Structure du $\beta - SnO$.

Remarque : On a réalisé toutes les figures cristallines de ce manuscrit avec le logiciel XCrySDen [14].

I.4 L'oxyde d'étain alpha bidimensionnel :

I.4.1 Matériaux 2D :

Au dernier siècle, les scientifiques croyaient qu'une forme strictement bidimensionnelle de cristaux ne pouvait pas exister [15, 16]. Mais en octobre 2004 et après des travaux expérimentaux, André Geim et Konstantin Novoselov ont réussi à isoler une monocouche de graphène à partir de monocouches de graphite par une méthode d'exfoliation (scotch) (Figure I.10) [17]. Le prix Nobel 2010 leur a été décerné pour cette découverte [18].

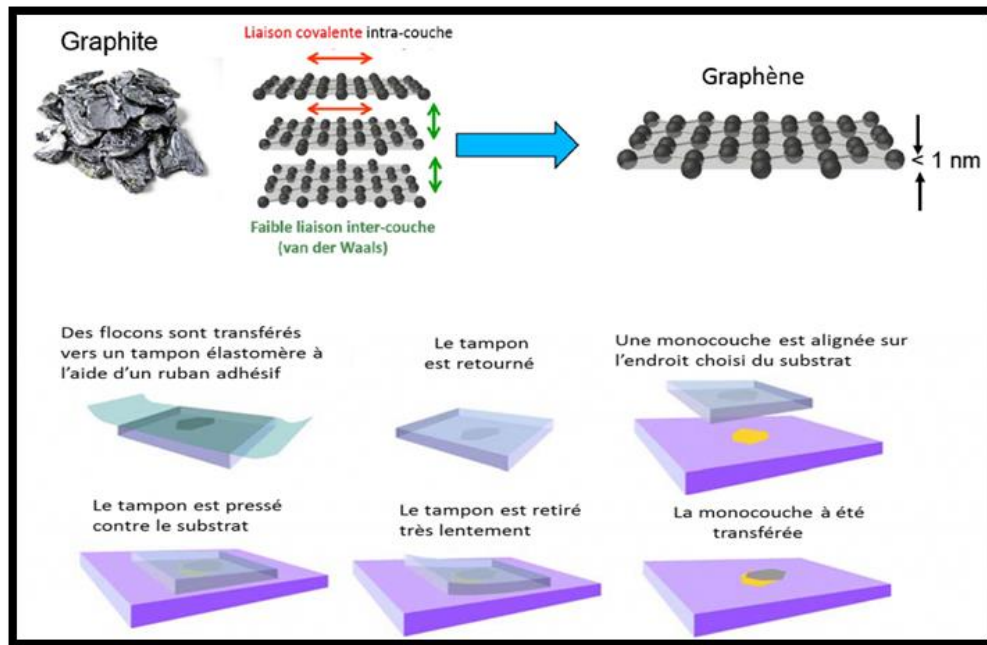


Figure I.8 : Méthode d'exfoliation du graphène.

I.4.2 Les oxydes métalliques 2D :

Après la découverte du graphène, les physiciens ont étudié expérimentalement et théoriquement d'autres nouveaux matériaux 2D parmi lesquels les oxydes métalliques 2D. L'oxyde de zinc (ZnO), a été le premier oxyde métallique synthétisé [19]. Des études ont été menées sur des monocouches d'oxydes de la famille II-VI, qui avaient présenté une stabilité dynamique prometteuse tels que les semi-conducteurs PbO , MgO , CaO , CdO , BeO [20].

De même de notre part, on s'est intéressé aussi à un oxyde métallique, l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) dans sa forme 2D.

I.4.3 La synthèse expérimental de l'oxyde d'étain alpha bidimensionnel :

L'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) dans sa forme 2D a été exfolié de sa forme 3D par la méthode expérimentale suivante :

L'étain élémentaire est fondu sur un support en verre à l'aide d'une plaque chauffante. La surface du métal liquide présente une couche d'oxyde de passivation ultrafine qui se forme rapidement même dans des environnements à faible teneur en oxygène [21, 22]. Une plaquette de SiO_2/Si nettoyé est mise en contact avec le métal liquide. Les forces de van der Waals entre la couche d'oxyde d'étain et la surface de SiO_2 conduisent à l'adhérence de l'oxyde de surface 2D au substrat [23].

Une représentation schématique de la méthode de synthèse est présentée dans la Figure (I.9).

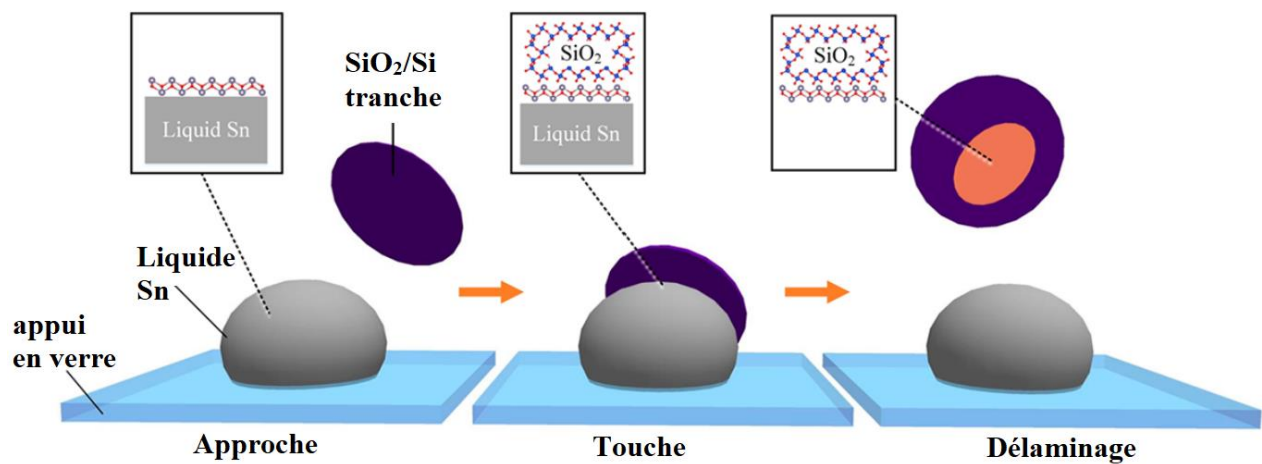


Figure I.9 : Représentation schématique de la méthode de synthèse d'une monocouche $\alpha - SnO$ [24].

I.4.4 Propriétés et Applications du $\alpha - SnO$ (3D) :

Le monoxyde d'étain a été étudié pour une toute une gamme d'applications technologiques, notamment en tant que capteur de gaz, matériau d'anode dans les batteries Li-ion et en tant que catalyseur pour certaines réactions de cyclisation organique, de polymérisation et de dégradation. Les films minces du SnO présentent une conduction de type p, ce qui les a conduits à être testés pour une utilisation dans des transistors à couches minces de type p (Thin film transistors TFT). SnO est également un matériau bipolaire, en raison de la formation du SnO de type n par dopage à l'antimoine Sb , ce qui en fait un matériau prometteur pour la fabrication des onduleurs.

I.4.5 Propriétés et Applications du $\alpha - SnO$ (2D) :

Des études théoriques ont montré que l'oxyde stanneux 2D présente une grande stabilité [25]. Ces propriétés électroniques et optiques lui permettent d'être exploitée dans des applications de détection telles que la conception des transistors à effet de champ FET (field-effect transistor), ainsi que comme catalyseur [26].

Dans notre mémoire de Master, on étudiera les propriétés structurales, électroniques et optiques du SnO pour confirmer certaines de ses caractéristiques déjà établies théoriquement et de rechercher de nouvelles autres dans le but de prédire de probables applications de ce matériau bidimensionnel.

Références:

- [1] [Tableau périodique des éléments-Ptable.](#)
- [2] G. Chaudron, Monographies sur les métaux de haute pureté, tome3, (1977) 618.
- [3] [physique et matière, 2010.](#)
- [4] [Luciteria Science, metal cubes, tin cube.](#)
- [5] B. K. Vainshtein, Cristallographie moderne 1: Fondamentaux des cristaux. Symétrie et méthodes de cristallographie structurale, Springer, (1994) 93.
- [6] W. Hamd, Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO₂, Thèse Doctorat, université de Limoges (2009).
- [7] [P. Bédard, Clef d'identification des minéraux communs, 2014.](#)
- [8] M. Batzill and U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, Prog. Surf. Sci. 79 (2–4), (2005) 47–1154.
- [9] [theodoregray.com](#)
- [10] W. J. Moore , L. Pauling, The crystal structures of the tetragonal monoxides of lead, tin, palladium, and platinum, J. Am. Chem. Soc. 63(5), (1941) 1392–4.
- [11] J.M. Xu, L. Li, S. Wang, H.L. Ding, Y. X. Zhang and G. H. Li, Cryst. Eng. Comm. 15, (2013) 3296.
- [12] [belin-education.com](#)
- [13] [indiamart.com](#)
- [14] A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling 17, (1999) 176-179.
- [15] R. E. Peierls, Quelques propriétés typiques des corps solides, Ann. I. H. Poincaré 5, (1935) 177-222.
- [16] L. D. Landau, Zur Theorie der phasenumwandlungen II, Phys. Z. Sowjetunion. 11, (1937) 26-35.
- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, (2004) 666–669.
- [18] [nobelprize.org](#)

- [19] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials* 7(4), (2014) 2833-2881.
- [20] H. Zheng, X. B. Li, N. K. Chen, S. Y. Xie, W. Q. Tian, Y. Chen, H. Xia, S. B. Zhang and H. B. Sun, Monolayer II-VI semiconductors: A first-principles prediction, *Phys. Rev. B* 92, (2015) 115307.
- [21] P. De Padova, M. Fanfoni, R. Larciprete, M. Mangiantini, S. Priori and P. Perfetti, A Synchrotron Radiation Photoemission Study of the Oxidation of Tin, *Surf. Sci.* 313, (1994) 379–391.
- [22] A. J. Bevolo, J. D. Verhoeven, M. Noack, A LEELS and Auger Study of the Oxidation of Liquid and Solid Tin, *Surf. Sci.* 134, (1983) 499–528.
- [23] S. P. Koenig, N. G. Boddeti, M. L. Dunn and J. S. Bunch, Ultrastrong Adhesion of Graphene Membranes, *Nat. Nanotechnol.* 6, (2011) 543–546.
- [24] T. Daeneke, P. Atkin, R. Orrell-Trigg, A. Zavabeti, T. Ahmed, S. Walia, M. Liu, Y. Tachibana, M. Javaid, A. D. Greentree, S. P. Russo, R. B. Kaner, and K. Kalantar-Zadeh, Wafer-Scale Synthesis of Semiconducting SnO Monolayers from Interfacial Oxide Layers of Metallic Liquid Tin, *ACS. Nano.* 11 (11), (2017) 10974-10983.
- [25] K. J. Saji, K. Tian, M. Snure, A. Tiwari, 2D Tin Monoxide-An Unexplored p-Type van der Waals Semiconductor: Material Characteristics and Field Effect Transistors, *Adv. Electron. Mater.* 2, (2016) 1500453.
- [26] H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, Fabrication of Single- and Multilayer MoS₂ Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature, *Small* 8, (2012) 63–67.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été énoncée au milieu des années soixante du siècle dernier. Dans ce chapitre, on présentera cette théorie utilisée dans ce mémoire pour calculer les différentes propriétés de notre matériau.

II.2 Équation de Schrödinger :

En mécanique quantique, l'étude de toutes les propriétés d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger proposée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1926 [1]. Pour un système formé de plusieurs corps (électrons et noyaux) l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)}{\partial t} \quad (\text{II. 1})$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système à plusieurs corps, $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$ est la fonction d'onde dépendante des coordonnées électroniques $\{\mathbf{r}_i\}$ et nucléaires $\{\mathbf{R}_I\}$ ainsi que du temps t . $\{\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_{N_e}\}$, $\{\mathbf{R}_I\} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_{N_n}\}$. N_e et N_n sont respectivement le nombre total des électrons et des noyaux dans le système.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II. 2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$.

L'opérateur Hamiltonien total du système s'exprime sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II. 3})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m} : \text{énergie cinétique des } N_e \text{ électrons de masse } m. \quad (\text{II. 4})$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} : \text{énergie cinétique des } N_n \text{ noyaux de masse } M_I. \quad (\text{II. 5})$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} : \text{énergie de répulsion électron - électron.} \quad (\text{II. 6})$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} : \text{énergie d'attraction noyau - électron.} \quad (\text{II. 7})$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} : \text{énergie de répulsion noyau - noyau.} \quad (\text{II. 8})$$

$\{i; j\}$ et $\{I; J\}$ représentent les indices des électrons et des noyaux respectivement.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible à résoudre à cause du nombre élevé de degrés de liberté ($3N_e + 3N_n$), d'où la nécessité de faire recours à des approximations.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] considère les noyaux comme des charges ponctuelles fixes. Elle est basée sur l'idée que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc

le mouvement des noyaux est très lent comparé à celui des électrons. Born et Oppenheimer proposèrent alors de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux, le terme de l'interaction électrostatique de répulsion noyau-noyau est alors une constante. Le terme de l'interaction électron-noyau est considéré comme une énergie potentielle d'attraction externe V_{ext} . Le mouvement des électrons est donc découplé de celui des noyaux, l'opérateur Hamiltonien \hat{H}_{elec} des électrons s'écrit:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + V_{ext} \quad (\text{II. 9})$$

\hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_{e-e} est l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron.

V_{ext} est énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux.

La fonction d'onde totale du système $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ devient le produit d'une fonction d'onde $\varphi(\{\mathbf{R}_I\})$ décrivant les noyaux et d'une fonction d'onde $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$ décrivant les électrons (ne dépendant que de façon paramétrique des positions des noyaux) :

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \varphi(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (\text{II. 10})$$

L'équation de Schrödinger pour le système électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{elec} \psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{tot} \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (\text{II. 11})$$

E_{tot} est l'énergie totale des électrons.

Le problème se simplifie à la résolution de l'équation (II.11) à $3N_e$ variables qui décrit le mouvement de N_e électrons en interaction entre eux, se mouvant dans un potentiel externe des

noyaux. La résolution d'une telle équation reste toujours impossible d'où la nécessité à recourir à d'autres approximations.

II.4 Approximation de Hartree :

Connue aussi sous le nom de l'approximation orbitale, elle a été développée par le physicien Douglas Hartree en 1928 [3]. Hartree supposa que chaque électron est considéré séparément et traité comme une particule se déplaçant dans le champ de $(N_e - 1)$ électrons plus le champ des noyaux fixes. Donc, le problème se simplifie alors à un système à une particule plongée dans le potentiel du champ électronique des $(N_e - 1)$ électrons ainsi que le potentiel externe V_{ext} . Subséquemment, la fonction d'onde à N_e électrons se ramène à un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques. Cette fonction est la fonction d'onde de Hartree dont l'expression est :

$$\psi_H(r) = \prod_{i=1}^N \psi(r_i) \quad (\text{II. 12})$$

Dans l'approche de Hartree, l'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right] \psi(r_i) = \epsilon_i \psi(r_i) \quad (\text{II. 13})$$

Où :

$-\frac{\nabla_i^2}{2}$ est l'énergie cinétique d'un électron.

$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$ est l'énergie potentielle de l'électron dans le champ potentiel

de N_n noyaux (extérieure).

$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr'$ est l'énergie potentielle d'électron dans le champ de potentiel des autres électrons (énergie de Hartree).

$\rho(r')$ est la densité électronique des $(N_e - 1)$ électrons.

II.5 Approximation de Hartree-Fock:

En 1930, Fock [4] a montré que le défaut de la fonction d'onde de Hartree est qu'elle n'inclut pas le principe d'exclusion de Pauli. Pour satisfaire ce principe, il considéra les électrons comme des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque). La fonction d'onde multiélectronique de Hartree-Fock respecte alors le principe l'antisymétrie c'est à dire que :

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (\text{II. 14})$$

\mathbf{x} est la position d'un électron i tel que $i = 1, 2, 3, \dots, N_e$.

Hartree et Fock proposèrent le déterminant de Slater comme fonction d'onde du système à N_e électrons [5] :

$$\psi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_{N_e}) & \phi_2(\mathbf{x}_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 15})$$

$\phi_i(\mathbf{x}_i)$ est la fonction d'onde d'un électron, appelée fonction orbitale (spin-orbitale), produit d'une orbitale dépendante des coordonnées spatiales par la fonction qui définit l'état de spin de l'électron.

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est un facteur de normalisation.

II.6 Fondations de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

II.6.1 Introduction:

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]. Ils ont été inspirés par l'idée de Thomas [7] et Fermi [8] qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron libre est une fonctionnelle de sa densité électronique.

II.6.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

- **Théorème 1 :**

Le premier théorème énonce que le potentiel externe V_{ext} dans l'hamiltonien d'un système est défini à une constante additive près par la densité électronique de l'état fondamental. De façon plus précise, l'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II. 16})$$

- **Théorème 2 :**

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une fonctionnelle $E[\rho(r)]$, indépendante de $V_{ext}(r)$, exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ qui est la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$, dont l'expression s'écrit :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) d(r) \quad (\text{II. 17})$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, elle a pour expression :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (\text{II. 18})$$

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

$V[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron.

En résumé, la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ suffirait alors à déterminer l'énergie totale du système ainsi que les propriétés de l'état fondamental. Malheureusement, il est très difficile d'approximer cette fonctionnelle, il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F_{HK}[\rho(r)]$.

II.6.3 Equations de Kohn-Sham:

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction qui possède une densité électronique $\rho(r)$ identique à celle du système réel, en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [9]. Donc, l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu, et la fonctionnelle exacte d'énergie $E[\rho(r)]$ s'écrit :

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) d(r) + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II. 19})$$

Avec :

$$V_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II. 20})$$

$V_{ind}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie potentielle de répulsion classique représentant le terme de Hartree.

$T_{ind}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons indépendants.

$E_{XC}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation qui contient tous les corrections des erreurs dues aux approximations de corrélation.

$$E_{XC}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] + T_{ind}[\rho(r)]) - (V[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)]) \quad (\text{II. 21})$$

Cette nouvelle fonctionnelle, minimise l'erreur et regroupe tous les termes énergétiques qui ne figurent pas dans les trois termes de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$.

La résolution de N_e équations de Kohn-Sham mono-électroniques nous permettent de déterminer les N_e états $\phi_i(r)$ figurant dans la deuxième équation de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II. 22})$$

ϵ_i représente les énergies de Kohn-Sham.

$V_{eff}[\rho(r)]$ est le potentiel effectif qui représente la première équation de Kohn-Sham donné par:

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II. 23})$$

$V_{XC}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle du potentiel d'échange et de corrélation définie par :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 24})$$

La densité $\rho(r)$ se calcule à partir de la relation:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 25})$$

Cette densité électronique du système $\rho(r)$ représente la troisième équation de Kohn-Sham.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental sur laquelle sont basés tous les calculs de type DFT.

II.6.4 Principe du cycle auto-cohérent :

On a choisi une densité initiale de départ ρ_0 pour la première itération. On a calculé le potentiel effectif $V_{eff}[\rho(r)]$. Après, on a résout les équations de Kohn-Sham et on a calculé la nouvelle densité ρ . On a comparé cette densité calculée avec la densité de départ qui doit vérifier notre critère de convergence. Si elle ne le vérifie pas, on a refait une autre itération en mixant ρ et ρ_0 . Puis, on a refait ce cycle auto-cohérent jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. On a abouti alors à la densité de notre état fondamental qui nous permettra de calculer d'autres propriétés.

Nous pouvons résumer ce cycle par le schéma suivant :

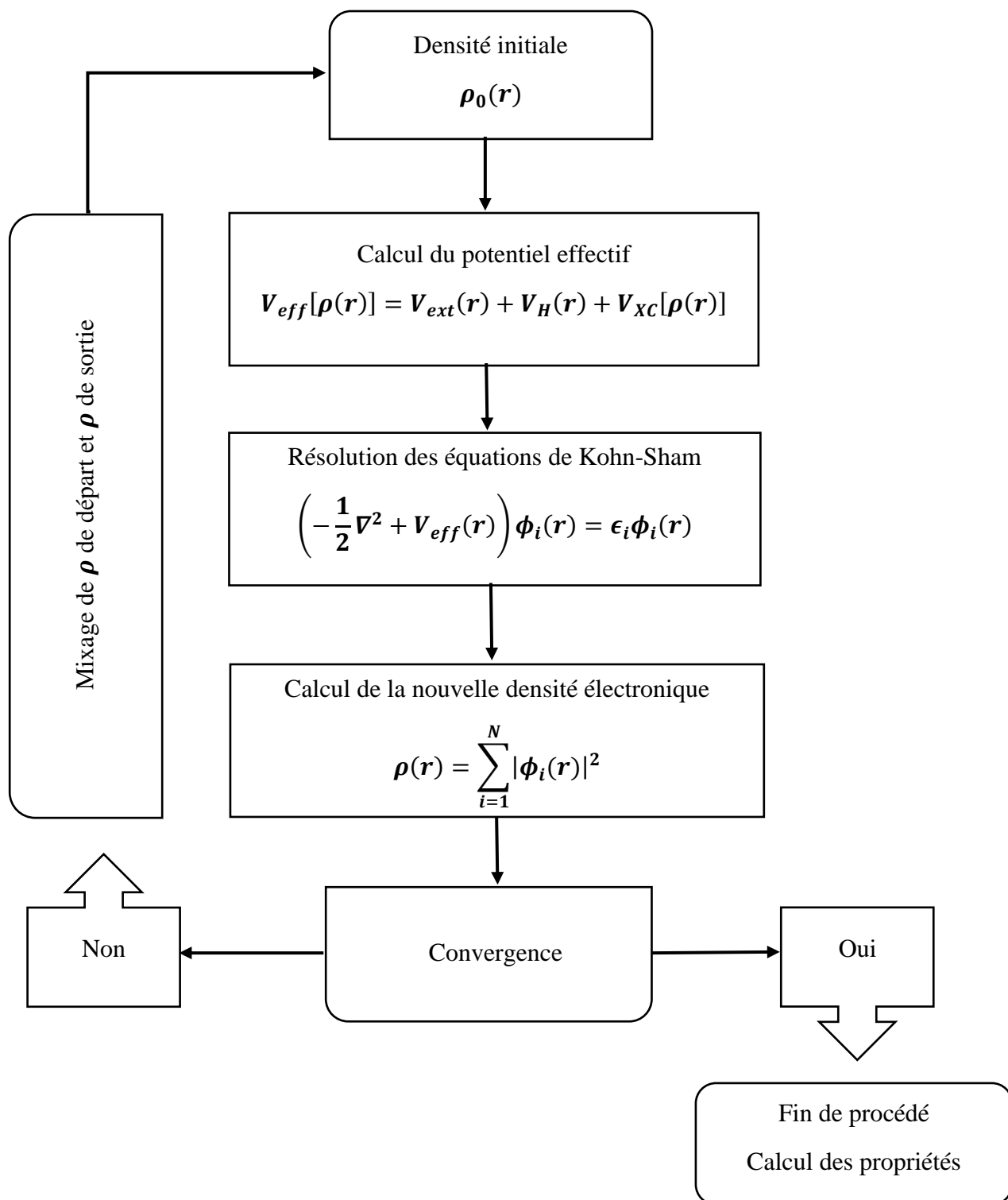


Figure II.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.

II.7 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ (XC : exchange correlation), est la seule fonctionnelle qui reste inconnue. Diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées. Nous nous contentons de présenter celles qui sont les plus utilisées: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.7.1 Approximation de la densité locale LDA :

La LDA (Local Density Approximation), la première approximation, a été proposée par Kohn-Sham en 1965 [9]. Le terme d'énergie d'échange et de corrélation d'un système réel a été approximé à celui d'un gaz d'électrons, supposée localement uniforme et variant lentement en fonction de la position \mathbf{r} , il est exprimé sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] d^3r \quad (\text{II. 26})$$

ϵ_{XC}^{LDA} est fréquemment décomposé en deux contributions :

$$\epsilon_{XC}^{LDA} = \epsilon_X^{LDA} + \epsilon_C^{LDA} \quad (\text{II. 27})$$

ϵ_X^{LDA} représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons d'une densité particulière, a été formulée par Bloch [10] et Dirac [11]:

$$\epsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (\text{II. 28})$$

ϵ_C^{LDA} représente l'énergie de corrélation.

D'après ϵ_X^{LDA} et ϵ_C^{LDA} , on peut déterminer $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$, $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ et $V_{XC}^{LDA}(\rho(r))$. Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{e-n}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(\rho(r)) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (II.29)$$

Il existe une méthode connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (local spin density approximation LSDA) d'un système avec des électrons appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents (spin haut et de spin bas) dans la formulation de la densité. L'énergie d'échange-corrélation devient:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (II.30)$$

II.7.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) a été proposé pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA. Elle considère le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit dans sa forme générale [9] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{XC}[\rho, \nabla\rho] d^3r \quad (II.31)$$

Pour inclure le spin des électrons, $E_{XC}^{GGA}[\rho]$ est exprimée par :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) f_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II. 32})$$

$f_{XC}[\rho, \nabla \rho]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme ϵ_{XC}^{LDA} en LDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de très nombreuses paramétrisations de la fonctionnel de la GGA, parmi lesquelles celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [12] qu'on utilisera dans le calcul des différentes propriétés de notre matériau.

II.8 Théorème de Bloch et base d'ondes planes :

Le théorème de Bloch [13], donne les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel périodique :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II. 33})$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin (ZB).

$f_i(\vec{r})$ est la fonction qui peut être décomposée par la transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} sous la forme :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II. 35})$$

\vec{G} est un vecteur d'onde appartenant à (ZB).

En remplaçant cette expression dans l'équation (II.33), la fonction d'onde mono-électronique s'écrit comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{II. 36})$$

La détermination exacte de cette fonction d'onde nécessite un nombre infini d'ondes planes. Mais en pratique, on utilise une base finie d'ondes planes limitée par une énergie de coupure E_{cut} , où chaque vecteur d'onde $(\vec{k} + \vec{G})$ de cette base vérifie la condition :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II. 37})$$

m est la masse d'électron.

Plus E_{cut} est grande plus la base d'ondes planes permettant d'écrire cette fonction d'onde mono-électronique est large et plus le calcul est précis. Les grandes valeurs de E_{cut} augmentent donc la précision du calcul mais les rendent également très coûteuses en matière de ressources informatiques (CPU et RAM) et de temps de calcul.

II.9 Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW) :

II.9.1 Pseudo-Potentiel:

Fermi a introduit la technique du pseudo-potentiel en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [14, 15]. L'idée de base proposée par Fermi est la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur (électrons internes). L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel fictif. Ce qui revient à remplacer le potentiel externe des électrons et des noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [16]. Dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur regroupés avec les noyaux pourront être considérés comme des ions rigides (l'approximation du cœur gelé) [17]. La région du pseudo-potentiel de ces ions rigides est limitée par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

II.9.2 Le formalisme PAW:

L'idée de la méthode PAW [19, 20] consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'ondes atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'ondes planes dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence. Dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde.

II.10 Code VASP :

Ce code est un logiciel commercial développé à l'Université de Vienne en Autriche [21]. Le code VASP utilise la méthode du pseudo-potential (PP) avec un ensemble de base d'ondes planes PAW (Projector Augmented Wave).

- ✓ Ce code permet d'effectuer des calculs DFT.
- ✓ Un choix de l'énergie de coupure et un nombre fini d'ondes planes utilisé dans la base de calcul doivent être justifié (dans notre cas on a pris cela en considération).
- ✓ Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre de point k de la première zone de Brillouin (chaque point contribuant au potentiel électronique).
- ✓ Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun point, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie générée par la méthode de Monkhorst.

II.11 Les fichiers principaux du code VASP :

La détermination de l'état fondamental du système électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de diagonalisation de Hamiltonien de Kohn-Sham de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Le code VASP utilise 4 fichiers d'entrée:

- Le fichier INCAR est le fichier principal. Il contient les paramètres essentiels du calcul demandé.
- Le fichier KPOINTS contient la grille $nk_x \times nk_y \times nk_z$ de points de k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin ZB.
- Le fichier POSCAR inclue le type du réseau de la maille directe du matériau, les paramètres de maille et les composantes des vecteurs fondamentaux, le type d'atomes de cette structure et leurs positions dans cette maille.
- Le fichier POTCAR contient les pseudo-potentiels des types d'atomes suivant l'approximation LDA ou GGA choisie.

Différents fichiers de sortie seront affichés à la fin selon le calcul demandé. Un exemple d'un organigramme de calcul du VASP est présenté dans la Figure (II.2).

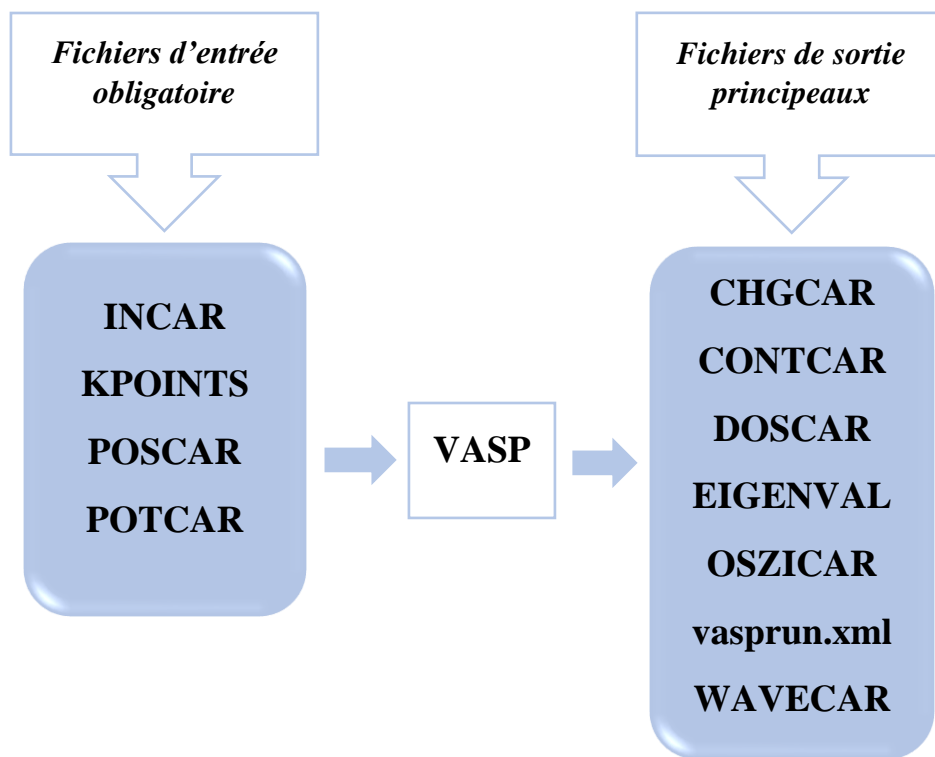


Figure II.2 : Fichiers d'entrée et de sorties du calcul du code VASP.

Références:

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28 (6), (1926) 1049.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, (1928) 89.
- [4] Y.V. Novozhilov and V.Y. Novozhilov, Works of vladimir aleksandrovich fock in quantum field theory (on the centennial of the birth of V. A. Fock). Theor. Math. Phys. 120, (1999) 1150–1163.
- [5] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [6] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136, (1964) 864.
- [7] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [8] E. Fermi, Total energy evaluation in the Strutinsky shell correction method, Rend. Accad. Naz. Lincei. 6, (1927) 602.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (1965) 1133.
- [10] J. Lam, Ferromagnetism of the electron gas, Phys. Kondens. Materie. 15, (1972) 46–60.
- [11] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc. 26, (1930) 376.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] F. BENHADJOUJA, Etude des statistiques de l'exposant de Lyapunov dans les systèmes unidimensionnels désordonnés, 2017.
- [14] W. A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [15] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, Springer New York, (1988).
- [16] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourag, J. Phys. Condens. Matter. 10, (1998) 7995.
- [17] U. V. Barth and C. D. Gelatt, Phys. Rev. B 21, (1980) 2222.
- [18] P. Blochl, Phys. Rev. B 50, (1994) 17953.
- [20] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, (1999) 1758.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, (1996) 1169.

Chapitre III
Propriétés structurales

III.1 Introduction :

Pour le calcul des propriétés structurales du monoxyde d'étain bidimensionnel $\alpha - SnO$, on a utilisé le code VASP. Nos résultats structuraux ont été obtenus dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA* + *vdW*). Les résultats incluront le paramètre de maille a , les distances des liaisons Sn_O et Sn_Sn et l'épaisseur d de la monocouche. Nous comparerons nos résultats avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour cette même structure bidimensionnelle. Nous comparerons aussi nos résultats avec les résultats théoriques de sa structure 3D dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA* + *vdW*) de la référence [1] utilisant le même code VASP.

III.2 Structure cristalline de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) dans sa forme 3D :

L'oxyde d'étain alpha 3D cristallise dans la structure tétragonale primitive (Figure III.1a). Les paramètres de maille expérimentaux de sa structure sont $a = b = 3.801\text{\AA}$, $c = 4.835\text{\AA}$ [2].

Le numéro du groupe d'espace de cette structure est 129, sa notation est $P4/nmm$ dans la représentation Hermann-Mauguin et D_{4h}^7 dans la notation de Schönflies. La maille primitive expérimentale du $\alpha - SnO$ est composée de 2 atomes d'oxygène de coordonnées $(0; 0; 0)$ et $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, et de 2 atomes d'étain de coordonnées $(0; \frac{1}{2}; u)$ et $(\frac{1}{2}; 0; (1 - u))$.

u représente le paramètre interne de la structure défini par le rapport de la hauteur z du premier atome d'étain par rapport au plan horizontal des atomes d'oxygène divisé par le paramètre de maille c : $u = \frac{z}{c}$. L'épaisseur de la monocouche est alors $d = 2z = 2uc$.

Dans la direction z , cette structure est en forme de couches parallèles au plan xOy (Figure III.1b). Chaque couche du $\alpha - SnO$ est formée d'une couche centrale d'atomes d'oxygène O sandwichée par deux couches symétriques d'atomes d'étain Sn (Figure III.1b).

Deux couches successives parallèles sont séparées de 2.532 \AA et l'épaisseur de chaque couche est de 2.302 \AA (Figure III.1b) [2]. Un atome d'étain Sn est lié à 4 atomes d'oxygène O formant une pyramide carrée de sommet l'atome de Sn et d'une base carrée composée de 4 atomes d'oxygène O . Toutes les liaisons $Sn-O$ ont la même longueur d_{Sn-O} (Figure III.1c) [2].

Pour les couches supérieures et inférieures, les liaisons $Sn - O$ entre les atomes du Sn de la couche supérieure et les atomes O de la couche centrale sont en forme de zigzag dans les directions Ox et Oy (Figure III.1d). La liaison $Sn-O$ est fortement polarisée due à la forte différence d'électronégativité de l'atome d'étain (1.96) et celle de l'atome d'oxygène (3.44) [3]. La géométrie de cette structure ainsi que la forte polarité de la liaison $Sn-O$ sont les conséquences directes de l'apparition d'une faible interaction d'attraction de van der Waals dans la direction Oz , responsable de la cohésion entre les couches parallèles de l'oxyde d'étain [4] (Figure III.2).

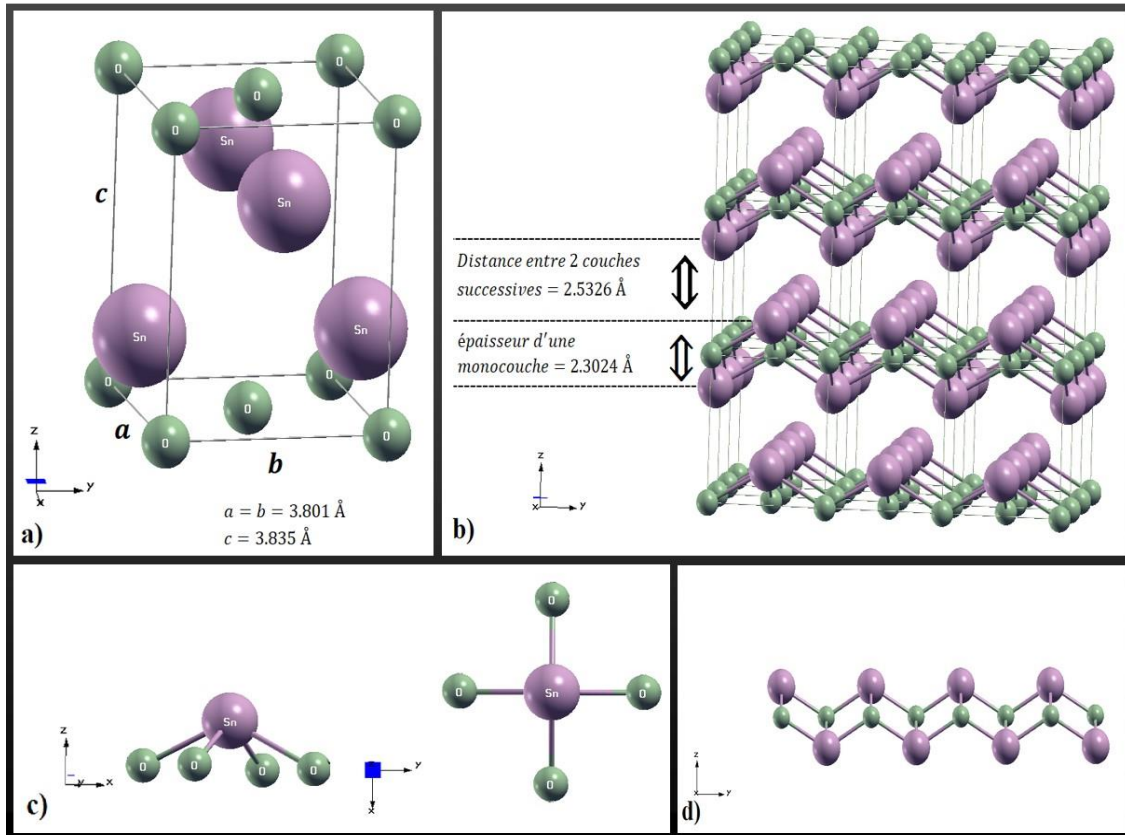


Figure III.1 : Structure cristalline de l'oxyde d'étain 3D.

a) Maille primitive de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$).

b) Structure en couches (feuillet) parallèles au plan xOy de l'oxyde d'étain alpha.

c) Pyramide carrée représentant les liaisons de l'atome d'étain avec les 4 atomes d'oxygène.

d) Liaisons $Sn-O$ en forme de zigzag dans la direction Oy (de même dans la direction Ox).

Les figures ont été réalisées par le logiciel XCrySDen [5].

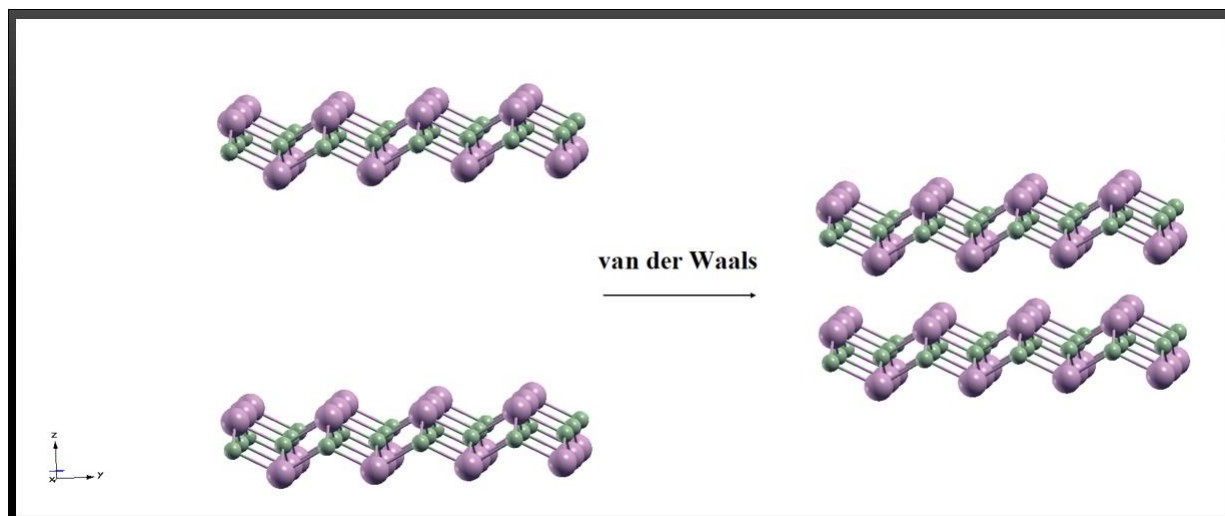


Figure III.2: Interaction de van der Waals.

III.3 Structure cristalline de l'oxyde d'étain alpha 2D :

Une monocouche d'oxyde d'étain alpha 2D a pu être récemment exfoliée expérimentalement de sa forme 3D comme on l'a mentionné dans le chapitre I [6]. Cette monocouche, composée d'une couche d'oxygène et de deux couches symétriques d'étain, appartient au même groupe d'espace que le *SnO* 3D.

Une vue de face et une de dessus de cette structure 2D sont représentées dans les Figures (III.3a) et (III.3b).

Pour calculer les différentes propriétés du $\alpha - SnO$ dans sa forme 2D par le code VASP, on a utilisé une maille fictive tétragonale de paramètres $a = b$ et un large paramètre $c = 20 \text{ \AA}$ simulant un large vide dans la direction de l'axe z (Figure III.3c).

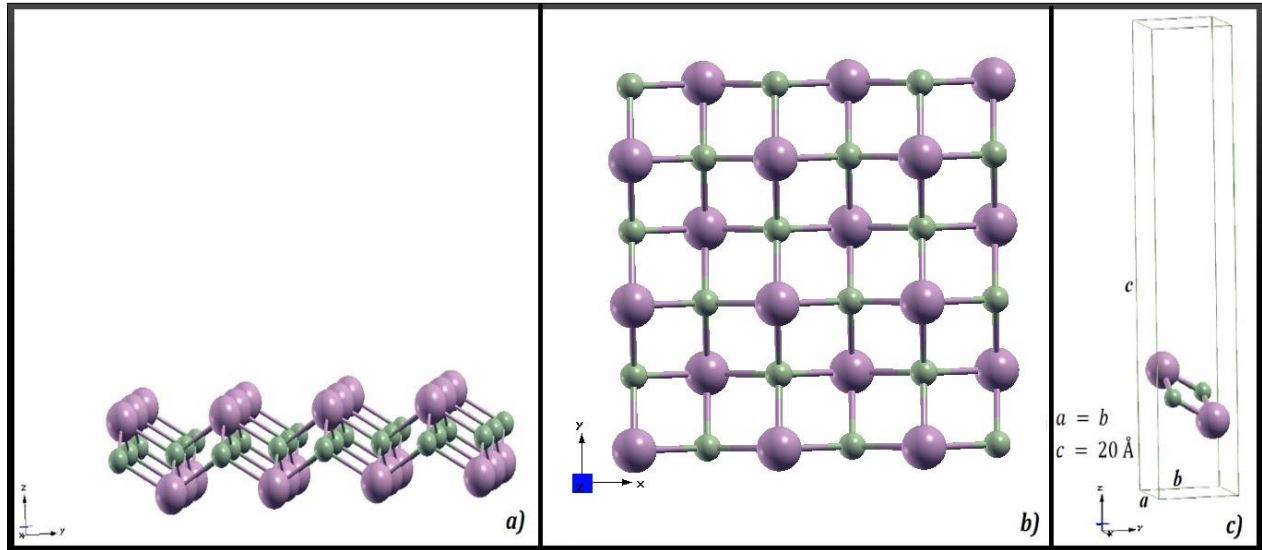


Figure III.3 : Structure cristalline de l'oxyde d'étain 2D.

- a) Vue de face d'une monocouche de $\alpha - SnO$.
- b) Vue de dessus d'une monocouche de $\alpha - SnO$.
- c) Maille primitive modélisant une monocouche de $\alpha - SnO$.

III.4 Optimisation des paramètres de calcul E_{Cut} et $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$:

Avant de procéder aux calculs des propriétés de notre matériau, deux paramètres essentiels pour le code VASP doivent être fixés: l'énergie de coupure E_{Cut} et le nombre minimal de points k (maillage dans la première zone de Brillouin $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$).

III.4.1 Optimisation de l'énergie de coupure E_{Cut} :

On détermine en premier l'énergie de coupure E_{Cut} . Pour cela, en utilisant le paramètre de maille expérimental (3D) $a = 3.801 \text{ \AA}$ ainsi que les coordonnées expérimentales des 4 atomes de la maille du $\alpha - SnO$ volume et en fixant le nombre de point k de la première zone de Brillouin à $13 \times 13 \times 1$, on fait varier E_{Cut} de 400 eV à 940 eV par pas de 60 eV en calculant à chaque fois

la valeur de l'énergie totale E . Puis, on trace la courbe de E en fonction de E_{Cut} (Figure III.4). On remarque qu'à partir de $E_{Cut} = 700 \text{ eV}$ l'énergie E se stabilise. On utilisera donc l'énergie de coupure $E_{Cut} = 700 \text{ eV}$ pour calculer toutes les propriétés de notre matériau.

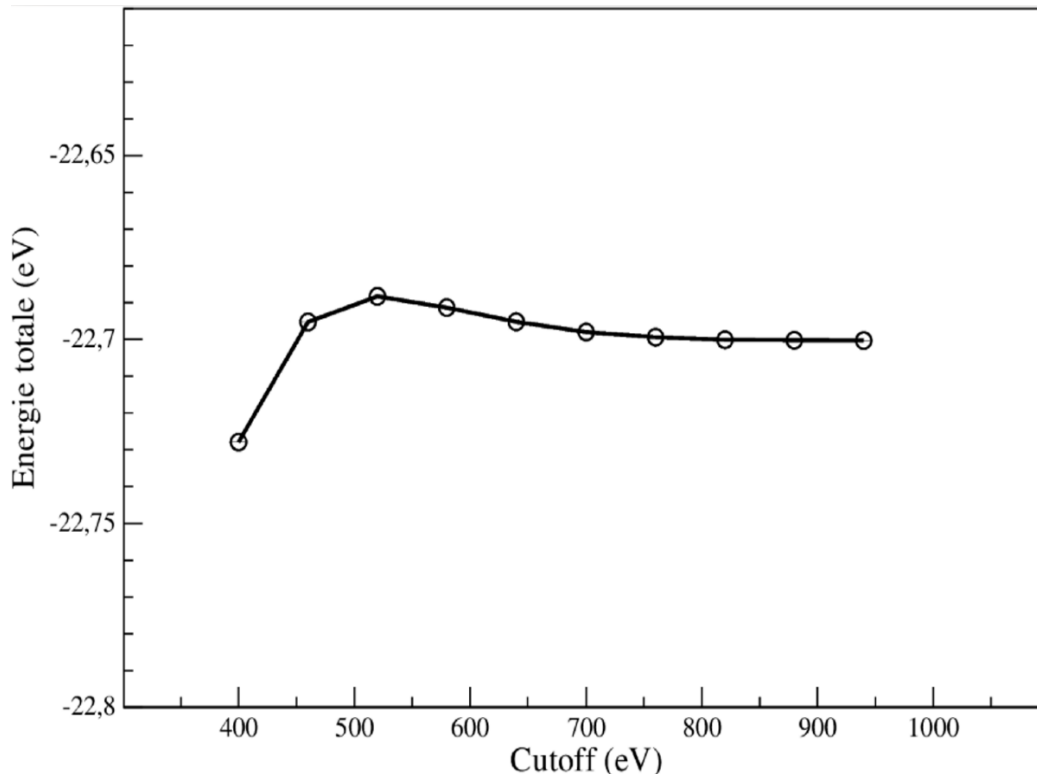


Figure III.4 : Energie totale E en fonction de l'énergie de coupure E_{Cut} .

III.4.2 Optimisation de nombre de point $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$:

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques (à un seul électron) dans l'espace réel à celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini de l'espace réciproque, la première zone de Brillouin. Pour un calcul très précis, l'intégration dans ZB requière l'utilisation d'un maillage $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ très dense mais cela a pour conséquence un temps de calcul très grand. Il faut alors diminuer le nombre de points k d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode de maillage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst-Pack [7] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de

dimension choisie. Sachant que la taille de la maille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque est petit, on aura besoin d'un nombre moins important de point k à intégrer. Dans le cas contraire, plus le réseau direct est de petites dimensions, plus le réseau réciproque est grand, on aura alors un nombre plus important de points k à intégrer dans cette ZB. De plus, la répartition du nombre de points k dans les trois directions de l'espace k doit être la plus uniforme possible.

Pour calculer le nombre minimal $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ de points k , on fixe E_{Cut} à 700 eV et on choisit, selon la méthode de Monkhorst-Pack [7], des nombres de point k de $4 \times 4 \times 1$ à $26 \times 26 \times 1$ et on calcule à chaque fois l'énergie totale E . On trace la courbe de E en fonction de $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ (Figure III.5). On remarque que l'énergie totale se stabilise à partir du nombre $13 \times 13 \times 1$.

On utilisera donc le nombre de point $k = 13 \times 13 \times 1$ pour calculer toutes les propriétés de notre matériau.

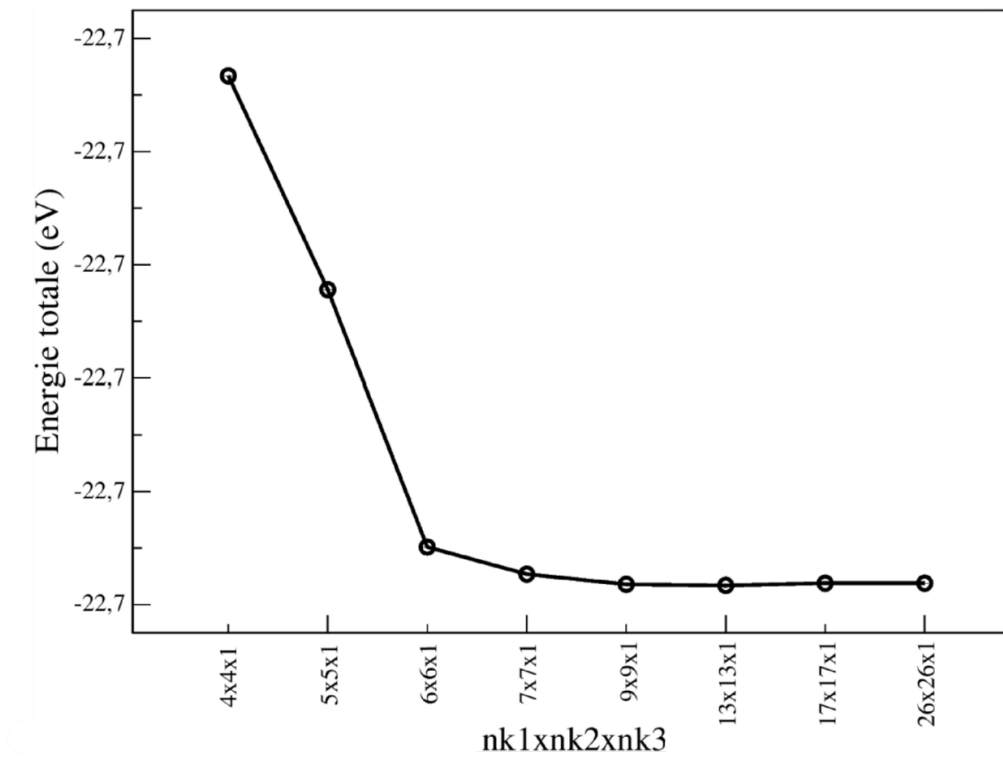


Figure III.5 : Energie totale en fonction du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$).

III.5 Calcul des paramètres de structure du $\alpha - SnO$ (2D) :

Pour calculer les propriétés structurales dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA* + *vdW*) on utilisera donc :

- Un paramètre c fixé à 20 Å (représentant la simulation du vide dans la direction z).
- Une énergie de coupure $E_{cut} = 700 \text{ eV}$.
- Un nombre de points $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz} = 13 \times 13 \times 1$.
- Une température absolue nulle ($T = 0 \text{ K}$).

Les paramètres structuraux calculés incluront :

- Le paramètre de maille a .
- La longueur d_{Sn-O} de la liaison entre les atomes d'étain et les atomes d'oxygène .
- La longueur d_{Sn-Sn} de la liaison entre l'atome d'étain au-dessus et l'atome d'étain au-dessous de la couche centrale d'oxygène.
- L'épaisseur de la monocouche $d = 2z$.
- Les angles \widehat{OSnO} et \widehat{SnOSn} .

Les quatre derniers paramètres ont été calculés par le logiciel VESTA [8].

III.5.1 Paramètres structuraux de la *LDA* :

Le paramètre expérimental de la maille du $\alpha - SnO$ tridimensionnelle est $a = 3.801 \text{ Å}$ [2] et en se basant sur le principe que la *LDA* sous-estime les paramètres de maille comparés à ceux de l'expérience [6], on a calculé l'énergie totale E en fonction du paramètre de maille a dans l'intervalle $[3.66 \text{ Å}; 3.80 \text{ Å}]$ par pas de 0.02 Å , tout en relaxant dans chaque calcul les positions des 2 atomes de Sn et des 2 atomes de O .

- Les résultats obtenus pour la *LDA* sont représentés dans la Figure (III.6).

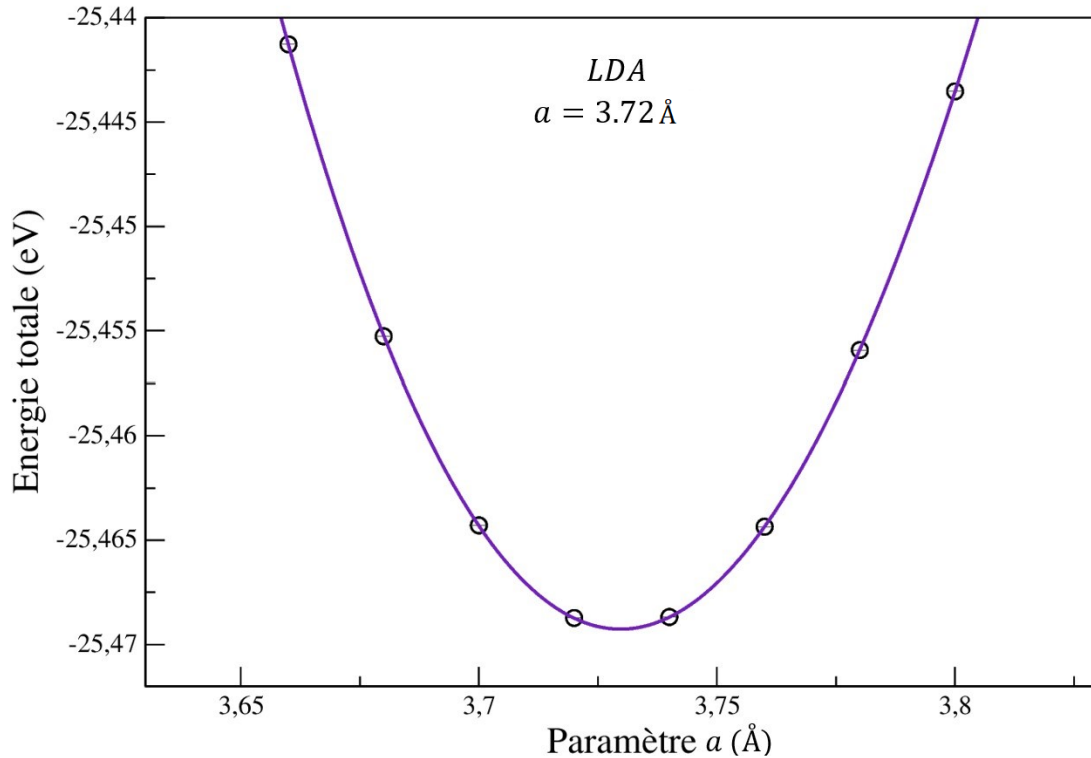


Figure III.6 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation *LDA*.

III.5.2 Paramètres structuraux de la *GGA* :

Se basant aussi sur le principe que la *GGA* sur estime les paramètres de maille comparés à ceux de l'expérience [6], on a calculé l'énergie totale E en fonction du paramètre de maille a dans l'intervalle $[3.74 \text{ \AA}; 3.92 \text{ \AA}]$ par pas de 0.02 \AA , tout en relaxant les positions atomiques du Sn et de O .

- La courbe obtenue pour la *GGA* est représentée dans la Figure (III.7).

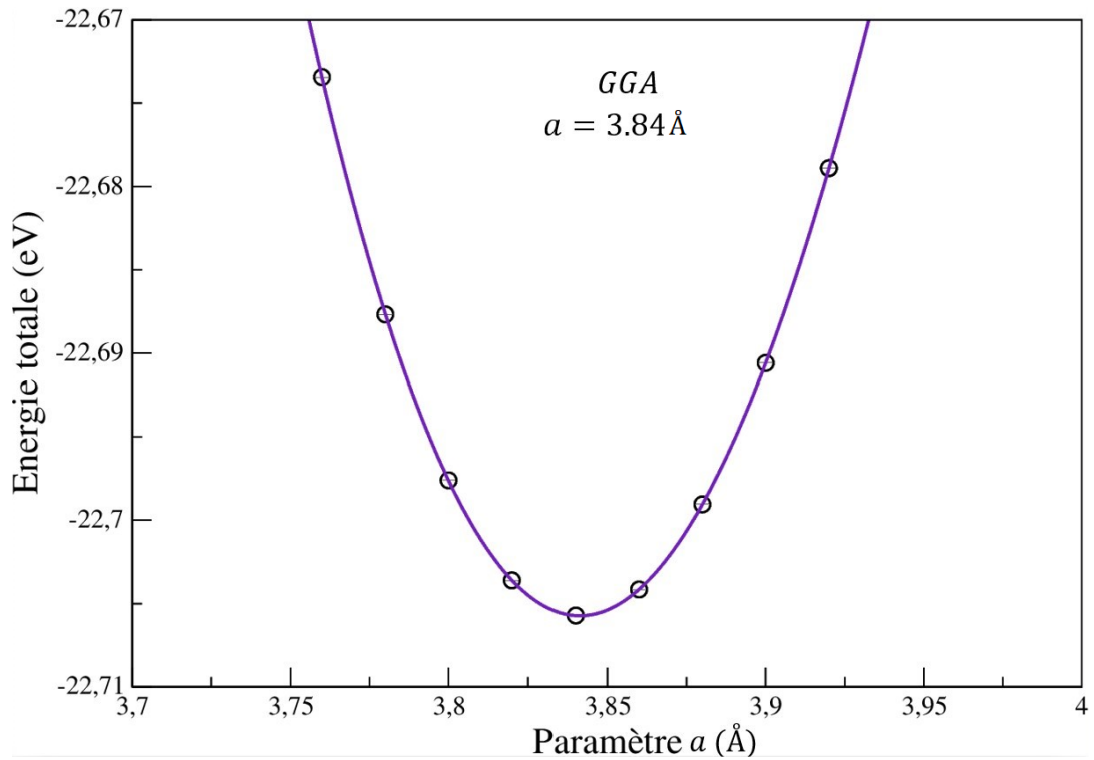


Figure III.7 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA .

III.5.3 Paramètres structuraux de la ($GGA + vdW$) :

Sachant que l'interaction de van der Waals est primordiale dans la structure du SnO volume [9], on a refait les mêmes calculs pour la ($GGA + vdW$) dans l'intervalle [3.76 Å; 3.86 Å].

- Les résultats obtenus pour la $GGA + vdW$ sont représentés dans la Figure (III.8).

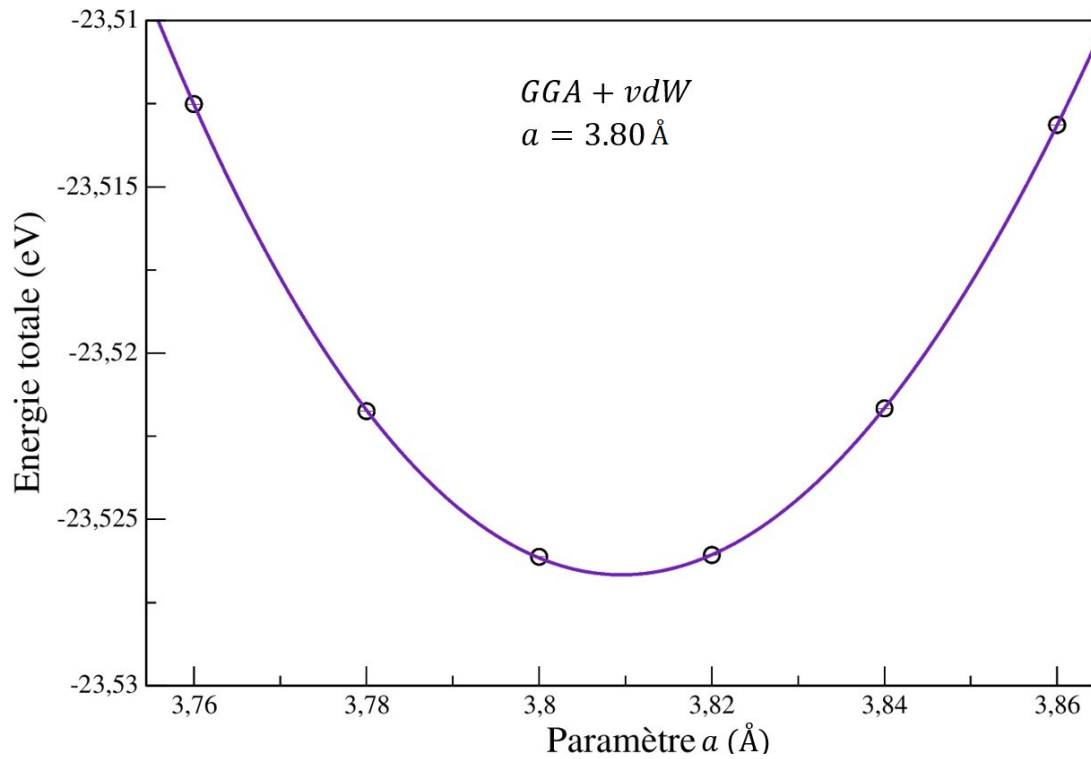


Figure III.8 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation ($GGA + vdW$).

- Les résultats obtenus des paramètres structuraux sont représentés dans le Tableau (III.1) où ils sont comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles du $\alpha - SnO$ bidimensionnel.

Tableau III. 1: Comparaison entre nos paramètres de structure de $\alpha - SnO$ calculés dans sa forme bidimensionnelle (2D) avec des résultats théoriques et expérimentaux.

Les paramètres	LDA (nos résultats)	LDA (autres résultats)	GGA (nos résultats)	GGA (autres résultats)	GGA + vdW (nos résultats)	GGA + vdW (autres résultats)	Résultats expérimentales
a (Å)	3.72	3.704 ^A	3.84	3.847 ^B 3.86 ^C	3.80	3.82 ^D	3.818 ^E
d_{Sn-O} (Å)	2.20	2.23 ^A	2.25	2.25 ^C	2.24	2.26 ^D	-
\widehat{OSnO}	73.52	-	74.16	-	73.57	-	-
\widehat{SnOSn}	106.47	-	105.83	-	106.42	-	-

^ARef. [10]

^BRef. [11]

^CRef. [12]

^DRef. [13]

^ERef. [6]

En comparant nos valeurs avec les valeurs théoriques et expérimentales du Tableau (III.1) notons que :

- Nos résultats structuraux, sont en concordance avec les autres résultats théoriques obtenus par la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*).
- En comparant nos résultats de notre paramètre de maille avec celui de l'expérience de la référence [6], notre paramètre de maille a est sous-estimé de 2.33% dans la *LDA*, surestimé de 0.60% dans la *GGA*, et surestimé de 0.23% dans l'approximation (*GGA + vdW*). Donc le meilleur résultat théorique est celui de la (*GGA + vdW*).

On a aussi comparé nos résultats du $\alpha - SnO$ 2D avec les résultats théoriques du $\alpha - SnO$ 3D [1] dans le Tableau (III.2).

Tableau III. 2: Comparaison de nos paramètres structuraux de l'oxyde de $\alpha - SnO$ dans sa forme 2D à celles dans sa forme 3D dans les approximations *LDA* et *GGA* et (*GGA + vdW*) [1].

Les paramètres	<i>LDA</i> (nos résultats)	<i>LDA</i> Volume 3D	<i>GGA</i> (nos résultats)	<i>GGA</i> Volume 3D	<i>GGA + VDW</i> (nos résultats)	<i>GGA + VDW</i> Volume 3D
a (Å)	3.72 (0.87%)	3.7623	3.84 (0.52%)	3,8611	3.80 (0.70%)	3.8361
d_{Sn-O} (Å)	2.20	2.2045	2.25	2.2525	2.24	2.2445
d_{Sn-Sn} (Å)	3.53	3.8612	3.59	3.8361	3.60	3.8361
$2z$ (Å)	2,35	2.2978	2,35	2.3205	2,39	2.3310

Pour nos résultats du $\alpha - SnO$ 2D comparés à ceux du $\alpha - SnO$ 3D, notons que:

- Le paramètre de maille a de la structure bidimensionnelle est inférieur à celui de sa forme tridimensionnelle de 0.87 %, 0.52 % et 0.70 % pour les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) respectivement.
- Les longueurs des liaisons entre les atomes d'étain et les atomes d'oxygène d_{Sn-O} sont du même ordre de grandeur que ceux de la structure 3D pour les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) respectivement.
- Les longueurs des liaisons entre les atomes d'étain au dessus de la couche central d'oxygène et les atomes d'étain en dessous de la couche central d'oxygène d_{Sn-Sn} sont inférieures à celles de la forme volume pour les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) respectivement.
- L'épaisseur d de la monocouche 2D est supérieure à celle du volume 3D dans les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

III.6 Calcul de l'énergie de cohésion :

L'énergie de cohésion E_C est la différence entre l'énergie des atomes libres d'un matériau et l'énergie totale du matériau (par paire cation-anion dans notre cas), elle se calcule par la relation [15]:

$$E_C(SnO) = [E_{atome\ libre}(Sn) + E_{atome\ libre}(O)] - E_{tot}(SnO) \quad (III.1)$$

Si l'énergie de cohésion E_C est positive, notre structure est stable du point de vue énergie de cohésion. Les résultats du calcul de l'énergie de cohésion sont reportés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Énergie de cohésion du $\alpha - SnO$ calculée par la *LDA* et la *GGA* et la (*GGA + vdW*).

	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	(<i>GGA + vdW</i>)
Energie Atome Sn (isolé) (eV)	- 0.40	-0.58	-0.58
Energie Atome O (isolé) (eV)	- 1.48	-1.88	-1.88
Energie Atome Sn (isolé) + Atome O (isolé) (eV)	-1.88	-2.47	-2.47
$E_{tot_{paire}}(Sn - O)$ (eV)	-12.73	-11.35	-11.86
Energie de Cohésion (Nos résultats) (eV)	10.85	8.87	9.38

D'après les résultats de calcul de l'énergie de cohésion du $\alpha - SnO$, le $\alpha - SnO$ est stable pour les trois approximations.

- On remarque que l'énergie de cohésion est maximale pour la *LDA*, en conformité cette approximation qui surestime les forces d'attraction comme ça été mentionné.
- L'énergie de cohésion du $\alpha - SnO$ dans l'approximation (*GGA + vdW*) est supérieure à celle de la *GGA* à cause de l'interaction d'attraction de van der Waals.

Nos résultats pour la structure *2D* sont comparés avec les résultats de l'énergie de cohésion de sa forme *3D* calculés d'après la référence [1].

Tableau III. 3 : Comparaison entre l'énergie de cohésion du *SnO* *2D* et *3D* dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

	LDA	GGA	(GGA+vdW)
Energie de Cohésion (2D) (eV)	10.85	8.87	9.38
Energie de Cohésion (3D) (eV)	11.07	8.94	9.64

D'après ces résultats, on remarque que l'énergie de cohésion de la structure *3D* est supérieure à celle de la *2D*, pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*). On en déduit que la structure tridimensionnelle est plus stable que la structure *2D*.

Références :

- [1] K. Chaoui, Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques De l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$), (2021).
- [2] M. S. Moreno and R. C. Mercader, Phys. Rev. B 50, (1994) 9875.
- [3] Tableau périodique des éléments-Ptable.
- [4] M. Dion, H. Ryberg, E. Schröder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. 92, (2004), 246401.
- [5] A. Kokalj and J. Mol, Graphics Modelling 17, (1999) 176-179.
- [6] T. Daeneke, P. Atkin, R. Orrell-Trigg, A. Zavabeti, T. Ahmed, S. Walia, M. Liu, Y. Tachibana, M. Javid, A. D. Greentree, S. P. Russo, R. B. Kaner, and K. Kalantar-Zadeh, Wafer-Scale Synthesis of Semiconducting SnO Monolayers from Interfacial Oxide Layers of Metallic Liquid Tin, ACS. Nano. 11 (11), (2017) 10974-10983.
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. rev. B 13(12), (1976) 5188.
- [8] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44, (2011) 1272-1276.
- [9] Q. Guo et al, Stability and electronic properties of hybrid SnO bilayers: SnO/graphene and SnO/BN, Nanotechnology 28, (2017) 475708.
- [10] E. Maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche, A. Es-SMAIRI, D.P. Rai and N. Fazouan, First principles study of electronic, optical and transport properties of bulk and monolayer SnO.
- [11] W. Wan, Y. Ge and Y. Liu , Strong phonon anharmonicity and low thermal conductivity of monolayer tin oxides driven by lone-pair electrons, Appl. Phys. Lett. 114, (2019) 031901.
- [12] M. Houssa, K. Iordanidou, G. Pourtois, V. V. Afanasev, and A. Stesmans, Ferromagnetism in two-dimensional hole-doped SnO, AIP. Advances 8, (2018) 055010.

- [13] A. Shukla and N. K. Gaur, A DFT study of defects in SnO monolayer and their interaction with O₂ molecule, Chem. Phys. Lett. 754, (2020) 137717.

Chapitre IV

Propriétés électroniques

CHAPITRE IV

Propriétés électroniques

IV.1 Introduction :

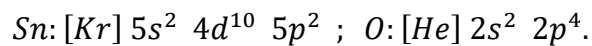
Les matériaux se diversifient électroniquement en conducteurs, semi-conducteurs et isolants. La détermination du type électronique d'un matériau nécessite le calcul et l'analyse de sa structure électronique qui inclue entre autres sa structure de bande et sa densité d'état.

Dans ce chapitre, pour l'étude des propriétés électroniques de l'oxyde d'étain $\alpha - SnO$ dans sa forme $2D$, on a utilisé les paramètres de structure qu'on a calculée dans le chapitre précédent et qui sont reportés dans le Tableau (IV.1). Les calculs incluront sa structure de bandes (BND), sa densité d'état totale (TDOS) et ses densités d'état partielles (PDOS) des orbitales électroniques des électrons de valence des atomes de l'étain et de l'oxygène, dans les approximations LDA , GGA et ($GGA + vdW$).

Tableau IV.1 : Les paramètres de maille a du $\alpha - SnO$ utilisés dans les calculs.

paramètres	LDA	GGA	$GGA + vdW$
a (Å)	3.72	3.84	3.80

Les numéros atomiques de l'étain et l'oxygène sont 50 et 8 respectivement, leurs configurations électroniques sont donc :



Dans nos calculs, on a traité les états $5s$ et $5p$ de l'atome Sn et les états $2s$ et $2p$ de l'atome O comme électrons de valence soit 4 électrons pour le Sn et 6 électrons pour l' O . La maille

primitive du SnO contient 2 atomes de Sn et 2 atomes d' O , le nombre des électrons de valence est alors 20 électrons. Comme on n'a pas pris en compte dans nos calculs le spin de l'électron, les électrons de valence seront donc répartis sur 10 bandes, chaque bande contenant 2 électrons. On a fixé le critère de convergence de l'énergie totale à la valeur de 10^{-5} eV entre deux cycles itératifs consécutifs. La température utilisée dans les calculs est $T = 0 \text{ K}$. L'énergie de coupure est de 700 eV . Le nombre de points k a été fixé à $13 \times 13 \times 1$.

IV.2 Bandes d'énergie:

Dans un système cristallin périodique, les états énergétiques occupés et inoccupés des électrons forment dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque des bandes d'énergie. La bande de valence contient les états électroniques énergétiques occupés et la bande de conduction contient les états électroniques énergétiques inoccupés. Les deux bandes peuvent se chevaucher, c'est le cas des métaux. Ils peuvent être séparés par une zone interdite, c'est le cas des semi-conducteurs et des isolants. Si la largeur de cette bande interdite est dans l'intervalle] $0 \text{ eV}, 5 \text{ eV}$ [, le matériau est un semi-conducteur. Si cette largeur est supérieure à 5 eV le matériau est un isolant [1].

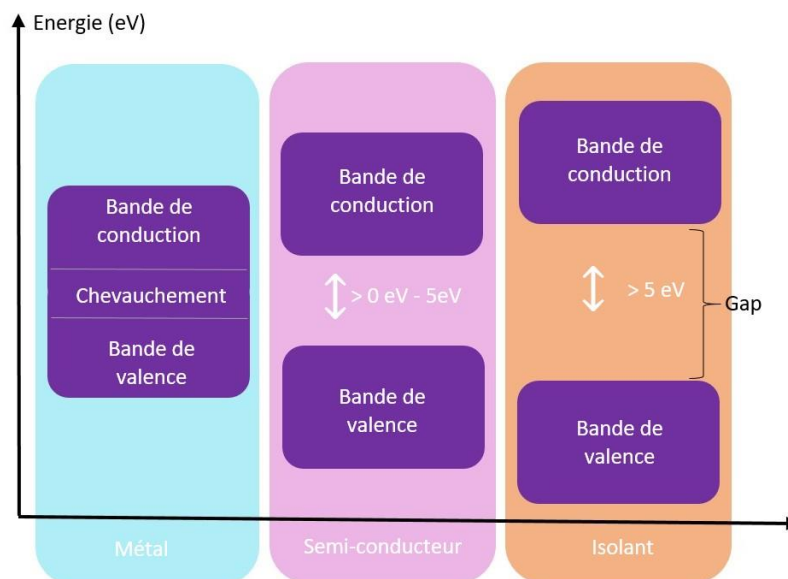


Figure IV.1 : Classification des matériaux basée sur la théorie des bandes d'énergie.

Pour les réseaux périodiques et d'après la théorie de Bloch [2], chaque état électronique énergétique est défini par le couple de paramètres $(n; k)$: n représentant le numéro de la bande (occupée ou inoccupée) et k un vecteur d'état appartenant à la 1^{ère} zone de Brillouin. Un état énergétique peut contenir au maximum 2 électrons de spin opposés. Deux états électroniques ne peuvent pas avoir le même couple $(n; k)$. La première zone de Brillouin joue un rôle très important dans la théorie des bandes d'énergie [3].

Pour notre structure (2D), la première zone de Brillouin est de forme carrée centrée au point Gamma (Γ) et dont les points principaux de symétrie sont Γ , X et M (Figure IV.2).

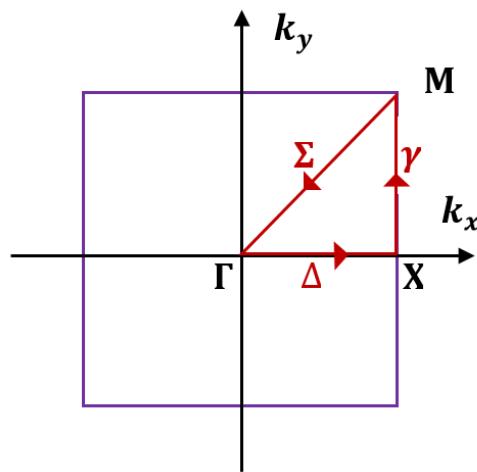


Figure IV.2 : Première zone de Brillouin de la structure de l'oxyde d'étain (2D).

Tableau IV.2 : Les coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Symbole	Coordonnées
M	(0.5; 0.5; 0)
Γ	(0; 0; 0)
X	(0.5; 0; 0)

Les structures des bandes d'énergie sont calculées suivant les principales directions $M\Gamma - \Gamma X - XM$ symbolisées par Σ , Δ et γ respectivement (Figure IV.2) dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

Les résultats des calculs de la BND pour la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*), obtenus dans l'intervalle d'énergie entre -6 eV et 11 eV , sont schématisés dans les Figures (IV.3), (IV.4) et (IV.5).

Bandes d'énergie LDA

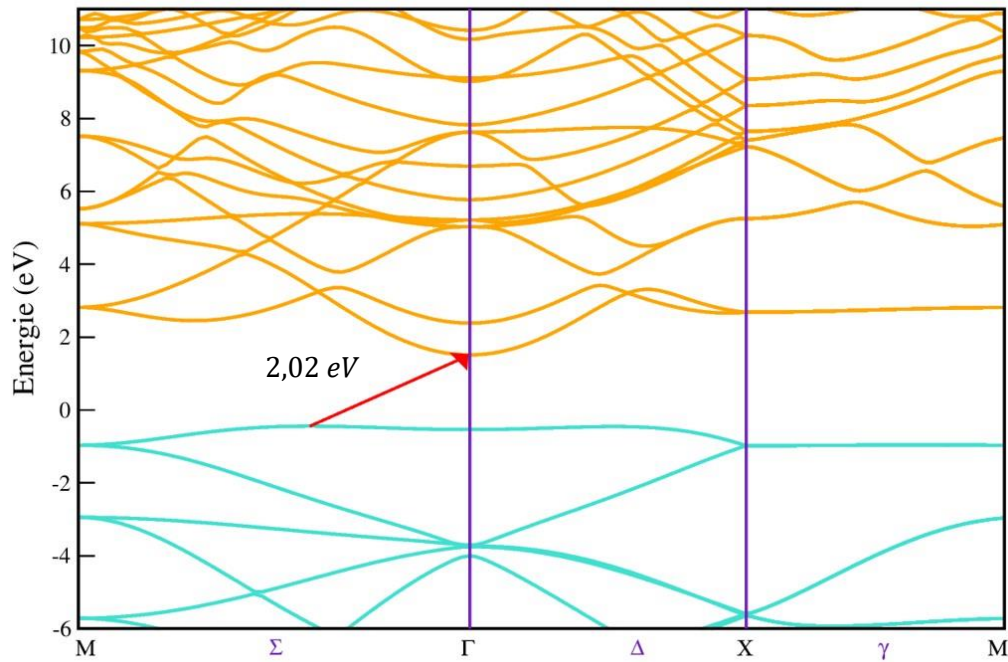


Figure IV.3 : Structure de bandes d'énergie du *SnO* calculée par la *LDA*.

Bandes d'énergie GGA

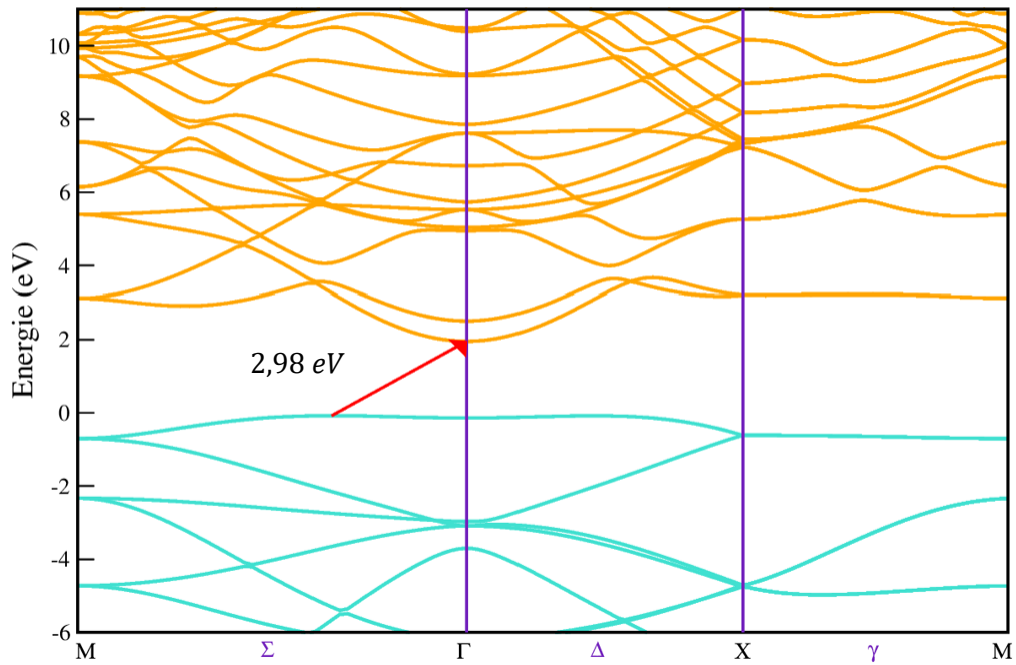


Figure IV.4 : Structure de bandes d'énergie du *SnO* calculée par la *GGA*.

Bandes d'énergie (GGA+vdW)

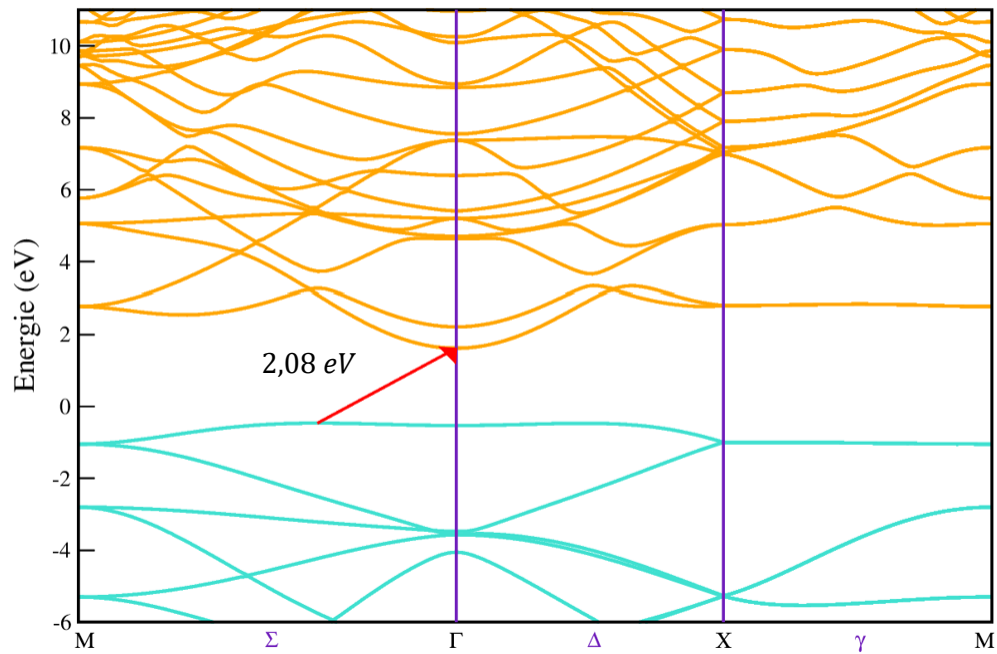


Figure IV.5 : Structure de bandes d'énergie du *SnO* calculée par la (*GGA + vdW*).

Les résultats des calculs obtenus (Tableau IV.3) pour la structure de bande démontre que le $\alpha - SnO$ dans sa forme (2D) est un semi-conducteur à large gap indirect à la différence de la forme (3D) qui présente un petit gap indirect [4]. Nous remarquons que l'allure de la BND, calculée pour les trois approximations, est presque similaire pour les deux bandes de valence et de conduction. Pour la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*) le haut de la bande de valence (*VBM*) se situe dans la direction Σ et le bas de la bande de conduction (*CBM*) se situe au point Γ .

Les valeurs des gaps indirects calculées pour notre structure 2D sont: 2,02 eV, 2,98 eV et 2,08 eV pour les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) respectivement qui sont très supérieures aux valeurs des gaps indirects de la structure 3D : 0.6245 eV pour la *GGA* et 0.2722 eV pour la (*GGA + vdW*) [4]. Cette grande différence entre les gaps 2D et 3D est dû au confinement quantique qui stipule que le gap électronique d'un matériau à multicouches parallèles croît lorsque le nombre des couches diminue [5]. Nous remarquons aussi que le type du gap indirect et sa valeur de notre structure 2D sont en concordance avec d'autres résultats théoriques [6, 7]. Nos valeurs théoriques des gaps obtenus par la *LDA* et la (*GGA+ vdW*) sont inférieures au gap expérimental [8] alors que pour la *GGA* donne un gap supérieur au gap expérimental.

Les valeurs des gaps directs aux principaux points de haute symétrie pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) sont représentées dans le Tableau (IV.4). Le plus petit gap direct pour la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*) se situe au point Γ . Il est de l'ordre de 2,04 eV, 3,02 eV et 2,15 eV pour la *LDA*, *GGA* et la (*GGA + vdW*) respectivement.

Tableau IV.3: Comparaison de nos gaps calculés avec les valeurs théoriques et expérimentales.

	<i>LDA</i> (nos résultats)	<i>LDA</i> (autre résultats)	<i>GGA</i> (nos résultats)	<i>GGA</i> (autre résultats)	<i>GGA + vdW</i> (nos résultats)	<i>GGA + vdW</i> (autre résultats)	Résultat Expérimental
Gap indirect (eV)	2,02	-	2,98	2,94 ^A 2,93 ^B	2,08	-	2.2 ^C

R^A [6]

R^B [7]

R^C [8]

Tableau IV.4: Valeurs des gaps directs aux principaux points de haute symétrie pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	(<i>GGA + vdW</i>)
$M_v - M_c$ (eV)	3,78	3,82	3,82
$\Gamma_v - \Gamma_c$ (eV)	2,04	3,02	2,15
$X_v - X_c$ (eV)	3,66	3,81	3,80

IV.3 Densités d'état électronique :

IV.3.1 Densité d'état totale :

Les résultats de la densité d'état totale TDOS calculées pour la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*) sont représentés dans les Figures (IV.6), (IV.7) et (IV.8) respectivement.

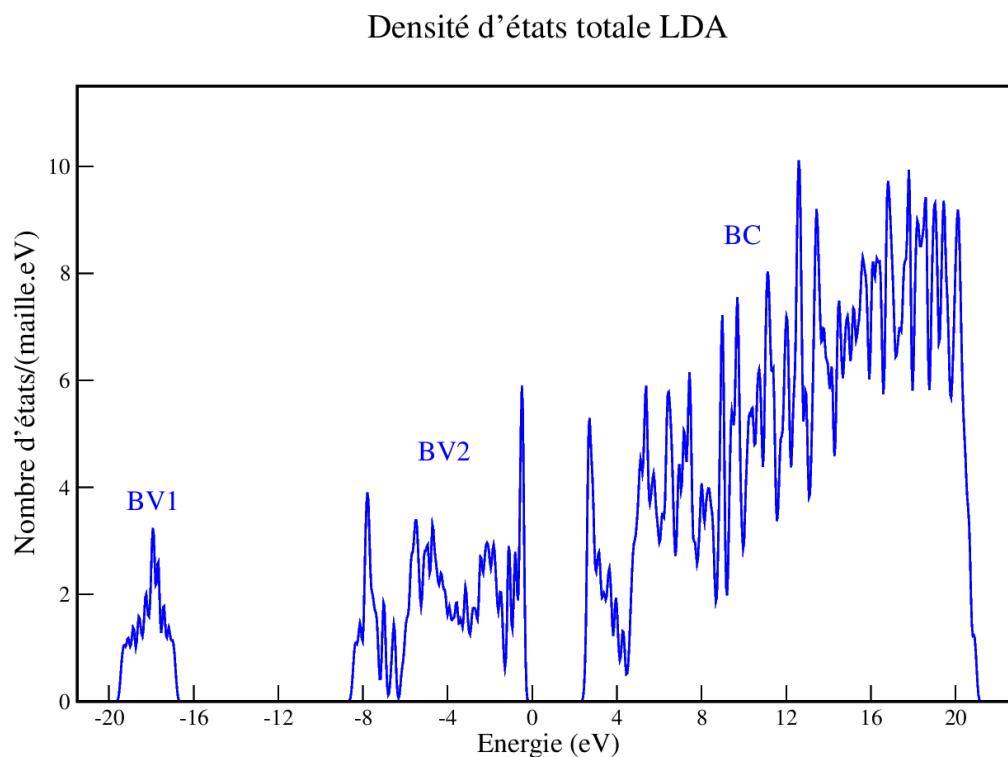


Figure IV.6 : Densité d'état totale calculée par la *LDA*.

Densité d'états totale GGA

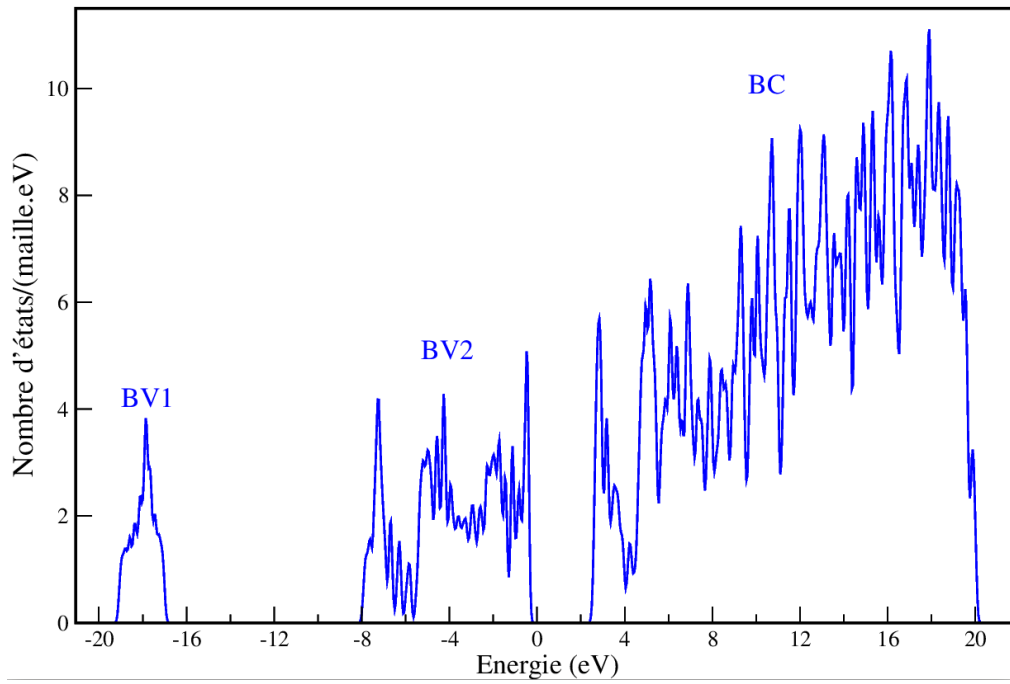


Figure IV.7 : Densité d'état totale calculée par la *GGA*.

Densité d'états totale (GGA+vdW)

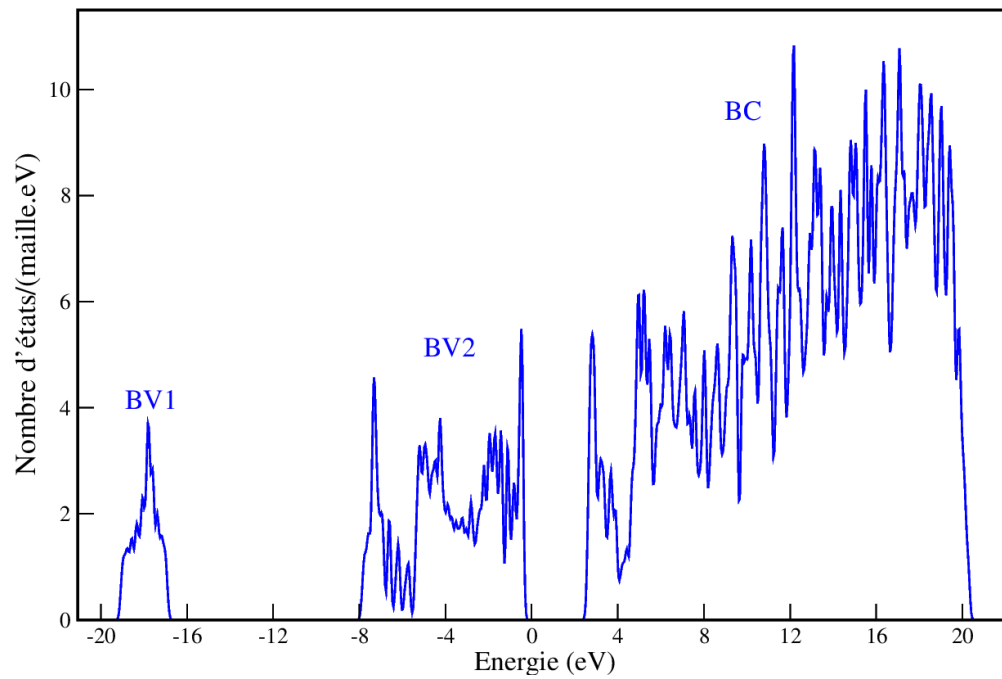


Figure IV.8 : Densité d'état totale calculée par la (*GGA + vdW*).

Pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) la bande de conduction BC et la bande de valence BV sont séparée par une bande interdite confirmant le type semi-conducteur de la monocouche du *SnO*.

La BV est composée de deux sous-bandes: BV1 la plus profonde située entre -20 eV et -16 eV, et BV2 située au-dessous du niveau de Fermi entre -8 eV et 0 eV. Les largeurs de BV, BV1 et BV2 sont reportées dans le tableau (IV.3) où on les a comparés avec les résultats du $\alpha - SnO$ dans sa forme 3D [5]. On remarque que les largeurs de BV1 et BV2 pour la structure 2D sont réduites comparées aux largeurs de la structure 3D confirmant le phénomène du confinement quantique. On remarque aussi que pour la structure 2D, les largeurs de sous-bandes calculées par la *LDA* sont plus larges que celles de la *GGA* et la (*GGA + vdW*).

Tableau IV.3 : Largeurs de la bande de valence BV et des sous bandes de valence BV1 et BV2 calculées par la *LDA*, la *GGA*, la (*GGA + vdW*) du $\alpha - SnO$ 2D et 3D [5].

	BV (eV) 2D	BV (eV) 3D	BV1 (eV) 2D	BV1 (eV) 3D	BV2 (eV) 2D	BV2 (eV) 3D
<i>LDA</i>	19,57	-	8,58	-	3,11	-
<i>GGA</i>	19,19	19.9693	8,04	8.8531	2,58	2.2087
(<i>GGA + vdW</i>)	19,19	20.2101	8,01	9.1223	2,68	2.2621

IV.3.2 Densités d'état partielles :

On a calculé les densités d'état partielles PDOS des électrons de valence de l'étain et de l'oxygène pour connaître les états énergétiques des électrons de valences composant les sous-bandes de valence et la bande de conduction ainsi que les états électroniques les plus proches du niveau de Fermi.

Les résultats du PDOS calculés par la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*) sont représentés dans les Figures (IV.9), (IV.10) et (IV.11) respectivement.

Densités d'états partielles LDA

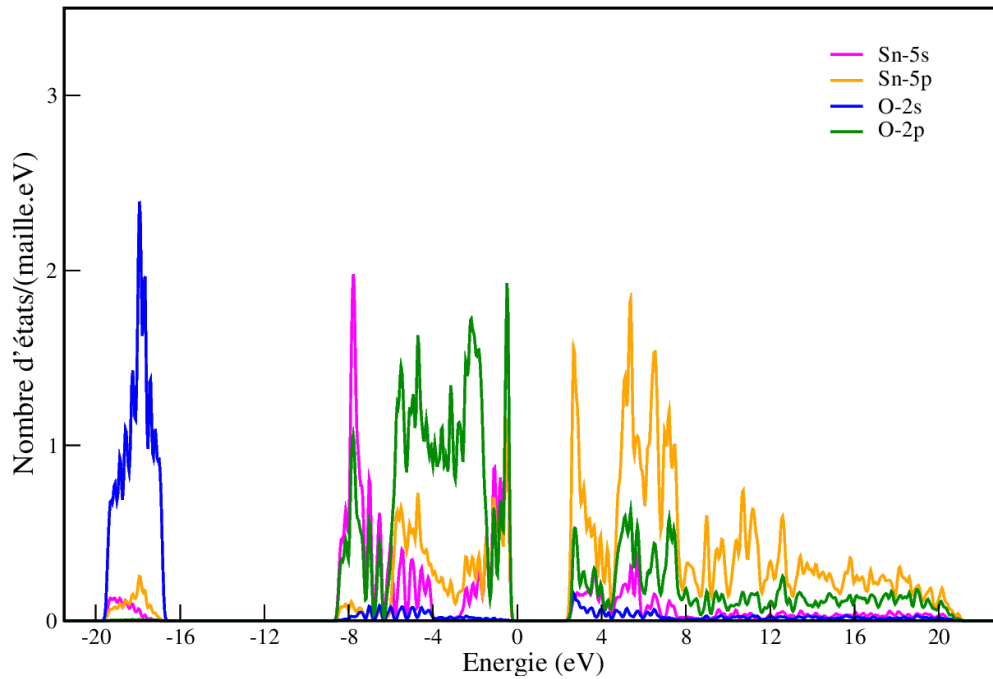


Figure IV.9 : Densités partielles calculées par la *LDA*.

Densités d'états partielles GGA

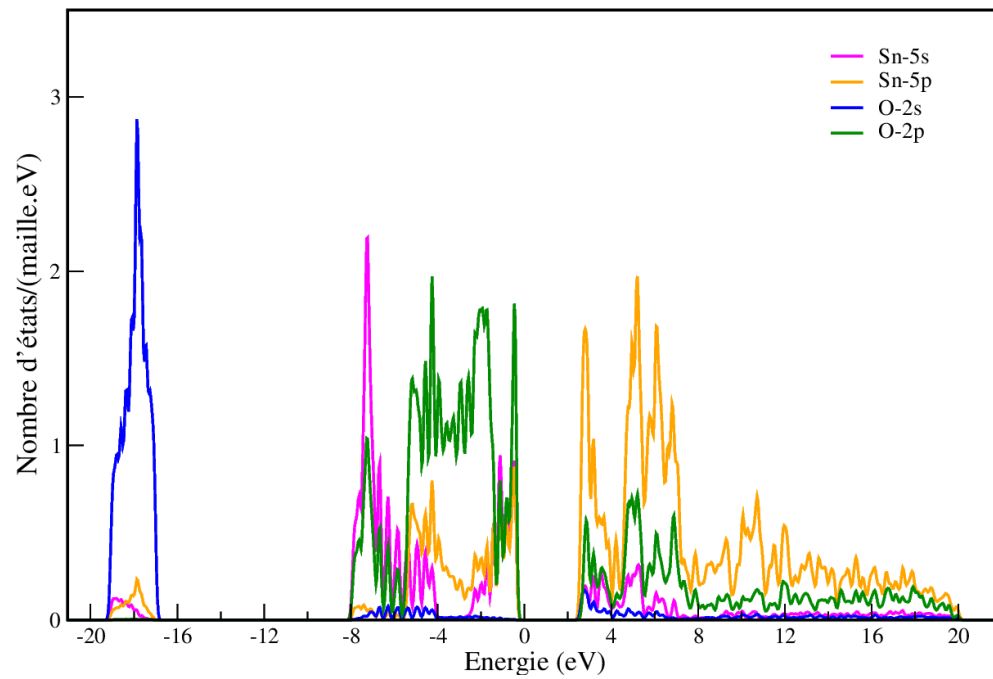


Figure 4.10 : Densités partielles calculées par la *GGA*.

Densités d'états partielles (GGA+vdW)

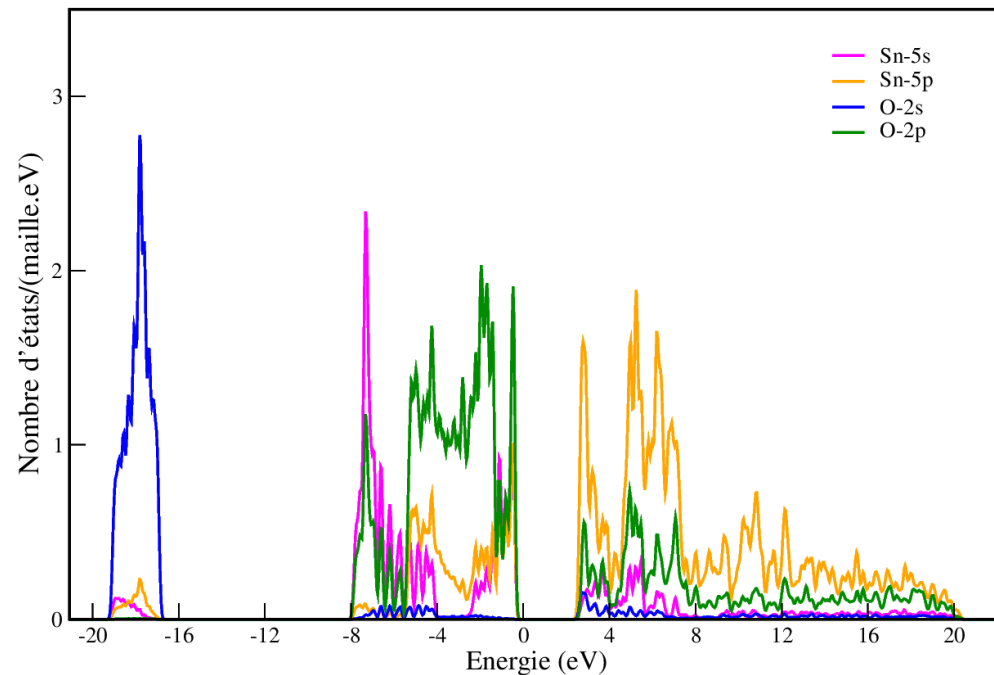


Figure IV.11 : Densités partielles calculées par la (*GGA + vdW*).

On remarque que:

- La sous bande BV1 est dominée essentiellement par les états $O - 2s$. Les états $Sn - 5s$ et $Sn - 5p$ fournissent une petite contribution dans cette sous bande.
- La sous bande BV2, dans sa partie supérieure (au-dessous du niveau de Fermi), est dominée par les états $O - 2p$. Les états $Sn - 5p$ et $Sn - 5s$ sont hybridés avec les états $O - 2p$ mais avec une contribution inférieure. Cette contribution majeure des états $O - 2p$ provient de la configuration électronique de l'oxygène dans laquelle l'orbitale $O - 2p$ est presque entièrement occupée comparé à l'orbitale $Sn - 5p$ et $Sn - 5s$ d'étain.
- La sous bande BV2 est dominée par les états $Sn - 5s$ hybridés avec les états $O - 2p$.
- La bande de conduction est dominée principalement par les états $Sn - 5p$ hybridés avec les états $O - 2p$ et les états $Sn - 5s$.

Références :

- [1] D. C. Jiles, Introduction to the Electronic Properties of Materials, technology & engineering, 2nd Edition, (2001).
- [2] F. BENHADJOUJA, Etude des statistiques de l'exposant de Lyapunov dans les systèmes unidimensionnels désordonnés, (2017).
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Physique des solides, EDP. Sciences, (2002).
- [4] K. Chaoui, Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques De l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$), Juillet (2021).
- [5] M. Fernandez, Auto-assemblage de nanoparticules métalliques et semi-conductrices dirigé par reconnaissance entre protéines artificielles, (2019).
- [6] J. Tao and L. Guan, Tailoring the electronic and magnetic properties of monolayer SnO by B, C, N, O and F adatoms, Sci. Rep. 7, (2017) 44568.
- [7] A. Shukla and N. K. Gaur, A DFT study of defects in SnO monolayer and their interaction with O₂ molecule, Chem. Phys. Lett. 754, (2020) 137717.
- [8] Q. Li, J. Lin, T. Y. Liu, X. Y. Zhu, W. H. Yao and J. Liu, Gas-mediated liquid metal printing toward large-scale 2D semiconductors and ultraviolet photodetector, NPJ 2D Mater. Appl. 5, (2021) 36.

Chapitre 5

Propriétés Optiques

V.1 Introduction:

Dans ce dernier chapitre, on calculera les propriétés optiques de l'oxyde d'étain $\alpha - SnO$ dans sa forme 2D. On calculera en particulier les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe, son absorbance, sa réflectance et sa transmittance dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) dans un intervalle énergétique [0 eV ; 20 eV] du photon incident.

V.2 Principales grandeurs optiques :

Lorsqu'on irradie un matériau avec un faisceau lumineux monochromatique de fréquence ν , de pulsation ω , d'énergie $\hbar\omega$ et de longueur d'onde λ , on observe trois phénomènes optiques:

Une partie I_r de l'intensité incidente I_0 de ce faisceau sera réfléchiée, une autre partie I_a sera absorbée, le reste I_t sera transmise (Figure V.1).

Par définition:

- La réflectance R :
$$R = \frac{I_r}{I_0} . \tag{V.1}$$

- L'absorbance A :
$$A = \frac{I_a}{I_0} . \tag{V.2}$$

- La transmittance T :
$$T = \frac{I_t}{I_0} . \tag{V.3}$$

Ces grandeurs sont reliées à la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Cette fonction est déterminée par les probabilités et les énergies de transition électroniques directes permises entre la

bande de valence et la bande de conduction [1]. La fonction $\varepsilon(\omega)$ représente la réponse optique d'un matériau à une radiation électromagnétique de fréquence ω [2, 3] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (V.4)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

On calcule $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre la fonction d'onde de l'état occupé $|kn\rangle$ (état fondamental) et de l'état inoccupé $|kn'\rangle$ (état excité) selon des règles de sélection bien définies [4] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2}\right) \int d^3\mathbf{k} \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle|^2 f(\mathbf{k}n) \times (1 - f(\mathbf{k}n')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (V.5)$$

Où ω est la pulsation de l'onde incidente, $\hbar\omega$ l'énergie du photon incident. \mathbf{p} est l'opérateur moment dipolaire et les $\langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle$ représentent les éléments de la matrice du moment dipolaire.

$f(\mathbf{k}n)$ est la fonction de distribution de Fermi, e la charge de l'électron et V le volume de la maille primitive.

On calcule la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ selon les relations de Kramers-Kronig [5, 6] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d(\omega') \quad (V.6)$$

Où M est la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$M = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{-\infty}^{\omega-1} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right) \quad (V.7)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous permettent de calculer les grandeurs et constantes optiques suivantes [7-9]:

- L'indice de réfraction $n(\omega)$ par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (V.8)$$

- Le coefficient d'extinction $k(\omega)$:

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (V.9)$$

- La fonction de perte d'énergie (loss function) $L(\omega)$ par la relation :

$$L(\omega) = \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right) = \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)} \quad (V.10)$$

- Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \cdot \varepsilon_2(\omega)}{c \cdot n(\omega)} \quad (V.11)$$

- L'absorbance $A(\omega)$ par la relation :

$$A(\omega) = 1 - \exp(-\alpha(\omega) \cdot d) \quad (V.12)$$

- La réflectivité optique $R(\omega)$ par la relation :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (V.13)$$

- La transmittance $T(\omega)$ par la relation :

$$T(\omega) = 1 - (R(\omega) + A(\omega)) \quad (V.14)$$

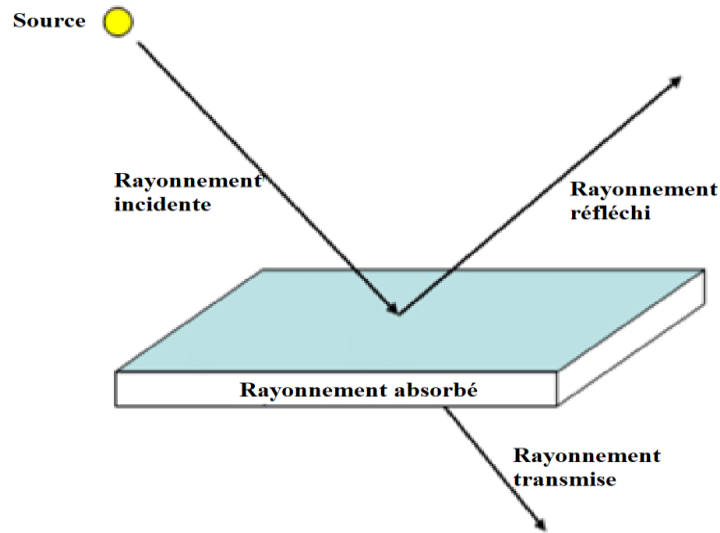


Figure V.1 : Absorption, réflexion et transmission d'un faisceau lumineux incident sur un matériau d'épaisseur d .

V.3 Calcul de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$:

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ ont été calculées en utilisant le nombre $13 \times 13 \times 1$ de points k et l'énergie de coupure 700 eV dans les trois approximations LDA , GGA et $(GGA + vdW)$.

D'après le chapitre précédent, l'épaisseur d de la monocouche $\alpha - SnO$ a la valeur de $2,35 \text{ \AA}$, $2,35 \text{ \AA}$ et $2,39 \text{ \AA}$ pour les trois approximations LDA , GGA et $(GGA + vdW)$ respectivement. Les résultats des calculs dans les trois approximations sont représentés dans la Figure (V.2).

On remarque que les allures des courbes de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations LDA , GGA et $(GGA + vdW)$ sont presque similaires mais différentes dans les valeurs énergétiques de ses pics.

Pour la LDA , la GGA et la $(GGA + vdW)$ respectivement, les pics de la partie réelle se situent à 3.59 eV , 3.71 eV et 3.67 eV alors que les pics maximaux de la partie imaginaire se situent à 3.83 eV , 3.97 eV et 3.87 eV . Ces six pics appartiennent au spectre visible selon le Tableau (V.1) de la NASA [11].

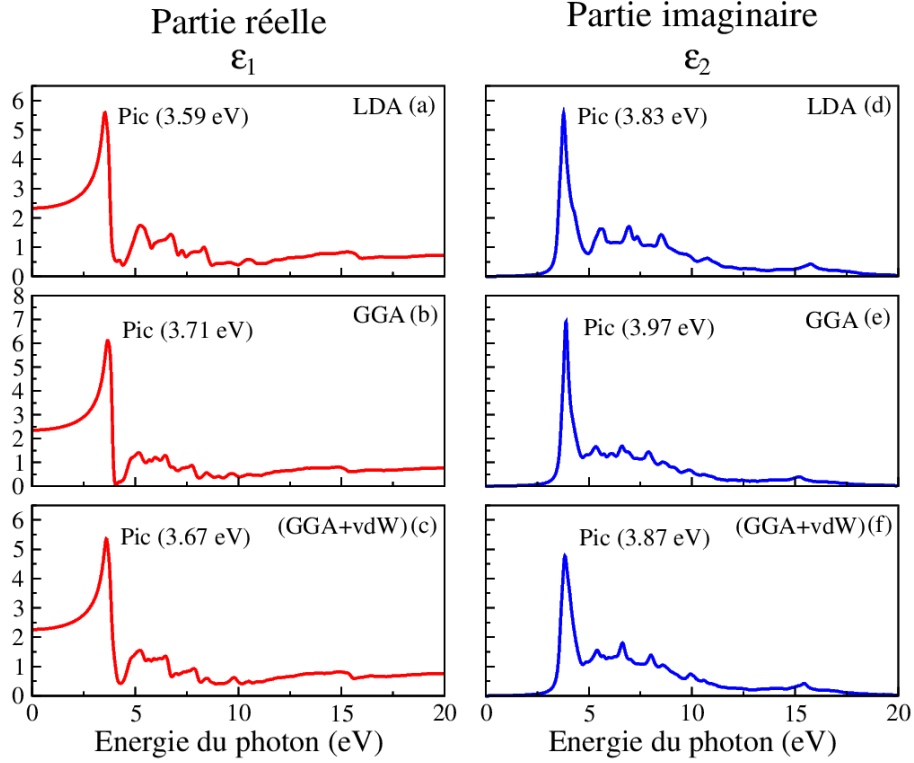


Figure V.2: Courbes de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

Tout matériau est caractérisé par sa constante diélectrique statique qui représente la valeur de $\epsilon_1(\omega)$ pour la fréquence nulle ($\omega = 0$).

Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique sont 2.32, 2.35 et 2.26 dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) respectivement, pour le $\alpha - SnO$ dans sa forme (2D). Ces valeurs sont très inférieures aux valeurs théoriques 6.73 et 7.09 calculées pour le $\alpha - SnO$ tridimensionnel, dans les approximations *GGA* et (*GGA + vdW*) respectivement [10].

Le coefficient d'absorption est proportionnel à la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (équation V.11). Le seuil de $\epsilon_2(\omega)$ représente le seuil d'absorption optique qui se situe dans l'intervalle [2 eV; 3 eV] (spectre visible) dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) qui correspond à l'énergie de la petite transition directe de la bande de valence vers la bande de conduction.

La partie imaginaire présente des pics provenant de l'excitation des électrons du haut de la bande de valence principalement des états des électrons $2p$ de l'oxygène et des électrons $4s$ et $4p$ de l'étain vers le bas de la bande de conduction principalement des états vides $5p$ des électrons du Sn .

Tableau V.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique [11].

Band	Wavelength	Frequency	Energy	No. of decades
Ionospheric Cutoff of the Earth	15-30 m	10-20 MHz	---	---
Radio: meter+	> 100 cm	<300 MHz	---	>3.0
Radio: cm + dm	1-100 cm	0.3-30 GHz	---	3.0
Radio: mm	0.1-1 cm	30-300 GHz	---	2.0
Sub-mm/THz	0.01-0.1 cm	0.3-3 THz	0.001-0.01 eV	2.0
IR	1-100 μ m	3-300 THz	0.01-1.2 eV	3.0
Near-IR	7000-10000 Å	0.3-0.43 PHz	1.2-1.8 eV	1
Visible	3200-7000 Å	0.43-0.94 PHz	1.8-3.9 eV	1
UV	900-3200 Å	0.94-3.33 PHz	3.9-14 eV	1
EUV	100-900 Å	3.33-30 PHz	14-124 eV	1.5
X-ray: Full	0.25-100 Å	30-120 PHz	0.12-50 keV	3
[X-Ray: Soft	2.5-100 Å	0.03-1.2 EHz	0.12-5 keV	2.5]
[X-Ray: Hard	0.25-2.5 Å	1.2-12 EHz	5-50 keV	2.0]
Gamma-ray	<0.25 Å	>12 EHz	>50 keV	>8.5
[Gamma-ray: VHE	<2.5E-07 Å	>12 YHz	>50 GeV	>2.5]
Highest-energy* cosmic photon	3.1E-11 Å	9.7E4 YHz	~400 TeV*	<1

La détermination de la fonction diélectrique nous permet de calculer des propriétés optiques importantes, telles que l'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$.

V.4 L'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$:

Pour une étude plus approfondie des propriétés optiques de l'oxyde d'étain bidimensionnel, on a calculé l'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$, pour des photons

incidents parallèles à l'axe c , en utilisant les relations (V.11), (V.12), (V.13) et (V.14). Les résultats des calculs sont représentés sur la Figure (V.3).

L'absorbance $A(\omega)$ est liée au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ qui est proportionnel à la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. Ce qui s'est traduit par le même seuil d'absorption (de 2 eV à 3 eV) appartenant au spectre visible, ainsi que pour les positions énergétiques des différents pics.

Le spectre de l'absorbance pour notre matériau est plus marqué dans le domaine visible et l'ultra-violet proche [11]. Ce spectre présente un pic de maximum 6.9% d'énergie 3.81 eV pour la *LDA*, un pic de maximum 8.8% d'énergie 3.96 eV pour la *GGA* et un pic de maximum 6.1% d'énergie 3.90 eV pour la (*GGA + vdW*). Les valeurs très petites de l'absorbance confirment que notre matériau n'est pas un bon candidat pour des applications photovoltaïques.

Pour notre matériau, la réflectance est plus importante que l'absorbance, car elle varie jusqu'à une valeur maximale de 26% au pic énergétique 3.83 eV pour la *LDA*, 31% au pic énergétique 4 eV pour la *GGA* et 23% au pic énergétique 3.90 eV pour la (*GGA + vdW*). Cette réflectance est plus importante dans le domaine visible que dans le domaine UV. Du point de vue réflectance, notre matériau est un bon candidat pour les dispositifs optiques tels que les filtres optiques pour les valeurs énergétiques correspondants aux pics mentionnés.

La transmittance varie jusqu'à une valeur minimale de 67.1% à l'énergie 3.83 eV pour la *LDA*, 60.2% d'énergie 3.96 eV pour la *GGA* et 70.9% d'énergie 3.88 eV pour la (*GGA + vdW*). D'après les courbes de transmittance, le matériau est transparent pour le spectre UV extrême.

Pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*), l'absorbance et la réflectance présentent aussi des sous-pics dans le domaine ultra-violet. Ces sous-pics varient jusqu'à une valeur maximale de 4% dans l'intervalle énergétique [6.60 eV ; 8.64 eV] pour la l'absorbance, 11% dans un intervalle d'énergie [6.85 eV ; 8.88 eV] pour la réflectance.

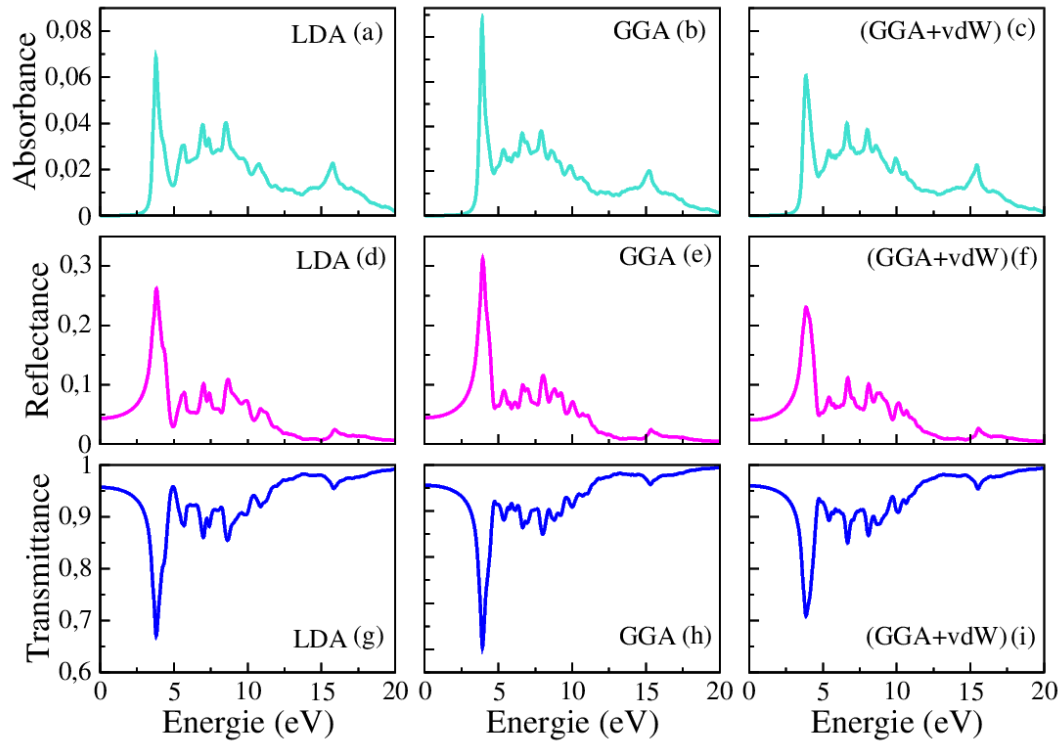


Figure V.3: Courbes de l'absorbance $A(\omega)$, de la réflectance $R(\omega)$ et de la transmittance $T(\omega)$ de l'oxyde d'étain alpha (2D), calculées par la LDA, la GGA et la (GGA + vdW).

Références :

- [1] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3, (1971) 1862.
- [2] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics; Wiley: New York, (1996).
- [3] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller and F. Bechstedt, Phys. Rev.73, (2006) 045112.
- [4] S. Saha, T.P. Sinha and A. Mookerjee, Phys. Rev. 62, (2000) 8828.
- [5] H.A. Kramers, Transactions of Volta Centenary Congress, Atti Cong. Intern. Fisica. 2, (1927) 545.
- [6] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, (1926) 547.
- [7] M.F. Li, Physics of Semiconductor, Science Press, Beijing, (1991).
- [9] Y. Zhang and W.M. Shen, Basic of Solid Electronics, Zhe Jiang University Press. Hangzhou, (2005).
- [10] K. Chaoui, Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques De l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$), (2021).
- [11] National Aeronautics and Space Administration (NASA).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire de Master on a calculé, à l'aide du code VASP, les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - SnO$) dans sa forme bidimensionnelle 2D.

Le calcul des propriétés structurales du monoxyde d'étain alpha bidimensionnel $\alpha - SnO$ ont inclus le paramètre de maille a , les distances des liaisons $Sn-O$ et $Sn-Sn$ et l'épaisseur d de la monocouche ainsi que les angles \widehat{OSnO} et \widehat{SnOSn} . Pour le paramètre de maille a , on a trouvé les valeurs 3.72 Å, 3.84 Å et 3.80 Å pour la LDA, GGA et (GGA+vdW) respectivement. Ces valeurs sont en concordance avec d'autres résultats théoriques obtenus par la LDA, la GGA et la (GGA + vdW). Notre meilleur résultat théorique en concordance avec le résultat expérimental est celui de la (GGA + vdW). Les paramètres de maille de la structure 2D sont légèrement inférieurs à leurs homologues de la structure 3D, alors que les épaisseurs de la monocouche du $\alpha - SnO$ 2D sont supérieures à celles de la forme 3D.

Pour le chapitre des propriétés électroniques, les résultats des calculs obtenus confirment que le $\alpha - SnO$ dans sa forme (2D) est un semi-conducteur à large gap indirect à la différence de sa forme (3D) qui présente un petit gap indirect. Les valeurs des gaps indirects calculées pour notre structure 2D sont : 2,02 eV, 2,98 eV et 2,08 eV pour les approximations LDA, GGA et (GGA+vdW) respectivement qui sont très supérieures aux valeurs des gaps indirects de la structure 3D. Cette grande différence entre les gaps 2D et 3D est dû au confinement quantique qui stipule que le gap électronique d'un matériau à multicouches parallèles croît lorsque le nombre des couches diminue. Notons aussi que la valeur et le type du gap indirect de notre structure 2D sont en concordance avec d'autres résultats théoriques. Nos valeurs théoriques des gaps obtenus pour les trois approximations sont inférieures au gap expérimental, ce qui est en conformité avec la déficience de la DFT à toujours sous-estimer le gap. La (GGA+vdW) donne le meilleur gap théorique.

Concernant les propriétés optiques, on a trouvé que le seuil d'absorption optique appartient au spectre visible (de 2 eV à 3 eV) pour les trois approximations LDA, GGA et (GGA+vdW). Les valeurs calculées de l'absorbance confirment que notre matériau n'est pas un bon candidat pour des applications photovoltaïques. La réflectance présente des valeurs plus importantes que l'absorbance, elle présente une bonne réflectivité le long de l'intervalle énergétique du spectre visible et du spectre UV proche. On déduit que notre matériau avec son épaisseur de l'ordre de quelques Angström est un bon candidat pour les dispositifs optiques, tels que les filtres optiques pour les fréquences de réflectance optiques maximales. La transmittance présente des valeurs minimales de 67.1%, 60.2% et 70.9% pour les trois approximations LDA, GGA et (GGA+vdW) respectivement. Aussi, d'après les courbes de transmittance, on a déduit que le matériau est transparent pour le spectre UV extrême.