

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
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 :*

***BENCHIHEB Sara***

**Intitulé**

**Etude des Propriétés Structurales, Électroniques et  
Optiques d'une monocouche du nitrure de bore  
hexagonal (hBN)**

*Sous la Direction de : Dr. Bakhtatou Ali*

**Juin 2023**

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*À mes chers parents,  
pour leur patience infinie, leur amour, leur  
soutien, leur encouragement et leur sacrifice.*

*À mes sœurs : Yousra, Chahd, Asma , Sirine et  
Imane*

*Qui m'ont toujours soutenu et m'encouragé  
durant ces années d'études.*

*Je dédie aussi ce travail à tous ceux qui ont  
participé à ma réussite*

*Sans oublier mes collègues de cursus.*

*Benchheb Sara*

# Remerciements

*Tout d'abord, je remercie Allah qui m'a donné la santé, la force, la patience, le courage et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Ce travail ne serait pas réalisé et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement du Dr. Bakhtatou Ali, je le remercie infiniment pour la qualité de son encadrement exceptionnel, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire.*

*Mon remerciement s'adresse aussi à Chaoui Khawla pour sa précieuse aide pour l'installation des différents logiciels.*

*Je remercie les membres du jury :  
Dr. Kalarasse Lamia et Dr. Bourouis Chahrazed  
qui ont fait l'honneur d'étudier mon travail.*

*Mes remerciements s'adressent également au Pr. Chettibi Sabah et tous mes professeurs pour leur générosité et leur patience.*

*Benchiheb Sara*

## Résumé

Dans ce mémoire de Master, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure de bore hexagonal (*hBN*) dans sa forme bidimensionnel (*2D*). Pour cela, nous avons utilisé par simulation le code VASP qui se base sur 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*).

Pour les propriétés structurales, 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  $B-N$  de la monocouche et les angles  $\widehat{BNB}$ .

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 direct, contrairement à sa structure *3D* qui présente un gap indirect.

Enfin, on a calculé les propriétés optiques de notre matériau, son absorbance, sa réflectance et sa transmittance pour des photons incidents dont l'énergie varie de  $0\text{ eV}$  à  $20\text{ eV}$ .

**Mots clés:** *hBN* – *BN* - *2D* - DFT - LDA - GGA - vdW - VASP - Semi-conducteur - Absorbance - Réflectance – Transmittance.

## Abstract

In this Master's thesis, the structural, electronic and optical properties of hexagonal boron nitride (hBN) in its two-dimensional (2D) form were calculated. For this, we used by simulation the VASP code which is based on the density function theory (DFT). The potential for exchange and correlation has been treated in the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation (GGA), and the generalized gradient approximation plus van der Waals interaction (GGA+ vdW).

For the structural properties, the lattice parameter  $a$  of our two-dimensional structure has been theoretically calculated and shown to agree with the experimental parameter. The distances of the  $B-N$  bonds of the monolayer and the  $\widehat{BNB}$  angles were also calculated.

For the electronic properties, we calculated the band structures, the total density of states and the partial densities of states and on one showed in particular that our material is a direct wide gap semiconductor, contrary to its 3D structure. which presents an indirect band gap.

Finally, we calculated the optical properties of our material, its absorbance, its reflectance and its transmittance for incident photons whose energy varies from 0 eV to 20 eV.

**Keywords:** hBN – BN - 2D - DFT - LDA - GGA - vdW - VASP - Semiconductor - Absorbance - Reflectance – Transmittance.

## ملخص

في أطروحة الماجستير هذه، تم حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية لنتريد البورون السداسي (hBN) بصيغته ثنائية الأبعاد (2D). لهذا، استخدمنا عن طريق محاكاة كود VASP الذي يعتمد على نظرية دالة الكثافة (DFT) تمت معالجة إمكانية التبادل والارتباط في تقريب الكثافة المحلية (LDA)، وتقريب التدرج المعمم (GGA)، وتقريب التدرج المعمم بالإضافة إلى تفاعل فان دير فال (GGA + vdW). بالنسبة للخصائص الهيكلية، تم حساب المعلمة الشبكية أ للهيكل ثنائي الأبعاد نظريًا وإظهار توافقها مع المعلمة التجريبية. كما تم حساب مسافات روابط  $B-N$  للطبقة الأحادية وزواية  $\overline{BNB}$ . بالنسبة للخصائص الإلكترونية، قمنا بحساب هيكل النطاق، والكثافة الإجمالية للحالات، والكثافة الجزئية لكثافات الحالات، وأظهرنا بشكل خاص أن مادتنا عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة واسعة مباشرة، على عكس هيكلها ثلاثي الأبعاد والذي يمثل فجوة نطاق غير مباشرة. أخيرًا، قمنا بحساب الخصائص البصرية للمادة، امتصاصها، انعكاسها، وبنفاذية الفوتونات الساقطة التي تتراوح طاقتها من 0 إلكترون فولط إلى 20 إلكترون فولط.

### الكلمات المفتاحية:

BN - hBN - 2D - DFT - LDA - GGA - vdW - VASP - أشباه الموصلات - الامتصاص - الانعكاس - النفاذية.

# TABLE DES MATIÈRES

Résumé	I
Abstract	II
ملخص	III
TABLE DES MATIÈRES	IV
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XI
Introduction générale	01

## Chapitre 1 : Généralités sur le nitrure de bore

1.1 Introduction	03
1.2 Les nitrures	03
1.3 Le nitrure de bore (BN) tridimensionnel (3D)	03
1.4 Le nitrure de bore hexagonal tridimensionnel (hBN 3D) :	05
1.4.1 Méthodes de synthèse du hBN 3D :	06
1.5 Le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel	07
1.5.1 Matériaux bidimensionnelle (2D)	07
1.5.2 Les méthodes de synthèse des matériaux 2D	08
1.5.3 Le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel	09

1.6 Les propriétés et applications de hBN 3D	10
1.7 Les propriétés et les applications hBN 2D	11
Références du chapitre 1	13

## **Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité**

2.1 Introduction	16
2.2 L'équation de Schrödinger	16
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	18
2.4 Approximation de Hartree	19
2.5 Approximation de Hartree-Fock	20
2.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	21
2.7 Equations de Kohn-Sham	22
2.8 Principe du cycle auto-cohérent	24
2.9 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC)	26
2.9.1 Approximation de la densité locale <i>LDA</i>	26
2.9.2 Approximation du Gradient Généralisé <i>GGA</i>	27
2.10 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	28
2.11 Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW)	29
2.11.1 Pseudo-Potentiel	29
2.11.2 Le formalisme PAW	29
2.12 Code VASP	30
2.13 Les fichiers principaux du code VASP	30
2.13.1 Fichiers d'entrée	30
2.13.2 Fichiers de sortie	31
Références du chapitre 2	32

### Chapitre 3 : Propriétés structurales

3.1 Introduction	33
3.2 Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal (hBN) 3D	33
3.3 Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal (hBN) 2D	34
3.4 Optimisation des paramètres de calcul $E_{Cut}$ et $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$	35
3.4.1 Optimisation de l'énergie de coupure $E_{Cut}$	36
3.4.2 Optimisation de nombre de point $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$	37
3.5 Calcul des paramètres de structure du <i>hBN</i> bidimensionnel	38
3.5.1 Paramètres structuraux de la <i>LDA</i>	39
3.5.2 Paramètres structuraux de la <i>GGA</i>	40
3.5.3 Paramètres structuraux de la ( <i>GGA + vdW</i> )	41
3.6 Calcul de l'énergie de cohésion	42
Références du chapitre 3	44

### Chapitre 4 : Propriétés électroniques

4.1 Introduction	46
4.2 Bandes d'énergie	47
4.3 Densités d'état électronique	52
4.3.1 Densité d'état totale	52
4.3.2 Densités d'états partielles	55
Références du chapitre 4	58

### Chapitre 5 : Propriétés optiques

5.1 Introduction	59
5.2 Principales grandeurs optiques	59
5.3 L'absorbance $A(\omega)$ , la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$	63

Références du chapitre 5	66
Conclusion générale	67

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre 1 : Généralités sur le nitrure de bore

<b>Figure 1.1 :</b> Les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore : blende (cBN); wurtzite (wBN); rhomboédrique (rBN) et hexagonal (h-BN).	04
<b>Figure 1.2 :</b> Comparaison des structures cristallines du graphite (a), du BN hexagonal (b).	06
<b>Figure 1.3 :</b> (a) h-BN à la forme de poudre; (b) image MEB du poudre h-BN.	07
<b>Figure 1.4 :</b> Quelques matériaux 2D, de gauche à droite, le nitrure de bore hexagonal, le disulfure de molybdène, le phosphore noir et le graphène.	08
<b>Figure 1.5 :</b> (a) L'exfoliation à l'aide d'un ruban adhésif. (b) L'exfoliation par voie chimique.	09
<b>Figure 1.6 :</b> Le hBN bidimensionnelle.	10

### Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité

<b>Figure 2.1 :</b> Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.	25
<b>Figure 2.2 :</b> Exemple d'un organigramme de calcul du code VASP.	31

### Chapitre 3 : Propriétés structurales

<b>Figure 3.1 :</b> Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 3D.	34
<b>Figure 3.2 :</b> Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 2D.	35
<b>Figure 3.3 :</b> Energie totale $E$ en fonction de l'énergie de coupure $E_{cut}$ .	36
<b>Figure 3.4 :</b> Energie totale en fonction du nombre de points $k$ ( $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ ).	37
<b>Figure 3.5 :</b> Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille $a$ dans l'approximation LDA.	39
<b>Figure 3.6 :</b> Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille $a$ dans l'approximation GGA.	40
<b>Figure 3.7 :</b> Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille $a$ dans l'approximation (GGA + vdW).	41

### Chapitre 4 : Propriétés électroniques

<b>Figure 4.1 :</b> Classification des matériaux basée sur la théorie des bandes d'énergie.	48
<b>Figure 4.2 :</b> Première zone de Brillouin de la structure hexagonale du hBN(2D)	49
<b>Figure 4.3 :</b> Structure de bandes d'énergie du hBN calculée par la LDA.	50
<b>Figure 4.4 :</b> Structure de bandes d'énergie du hBN calculée par la GGA.	50
<b>Figure 4.5 :</b> Structure de bandes d'énergie du hBN calculée par la (GGA + vdW).	51
<b>Figure 4.6 :</b> Densité d'état totale calculée par la LDA.	53
<b>Figure 4.7 :</b> Densité d'état totale calculée par la GGA.	53
<b>Figure 4.8 :</b> Densité d'état totale calculée par la (GGA + vdW).	54
<b>Figure 4.9 :</b> Densités partielles calculées par la LDA.	55
<b>Figure 4.10 :</b> Densités partielles calculées par la GGA.	56
<b>Figure 4.11 :</b> Densités partielles calculées par la (GGA + vdW).	56

## Chapitre 5 : Propriétés optiques

**Figure 5.1 :** Absorption, réflexion et transmission d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur atomique. 62

**Figure 5.2 :** 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). 65

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre 1 : Généralités sur le nitrure de bore hexagonal

**Tableau 1.1 :** Tableau récapitulatif des paramètres structuraux des différentes formes cristallographiques du BN. 05

## Chapitre 3 : Propriétés structurales

**Tableau 3.1 :** Comparaison entre nos paramètres de structure hBN calculés dans sa forme bidimensionnelle avec des résultats théoriques et expérimentaux et tridimensionnelle. 42

**Tableau 3.2 :** Énergie de cohésion par atome du hBN calculée par la LDA et la GGA. 43

## Chapitre 4 : Propriétés électroniques

**Tableau 4.1 :** Les paramètres de maille  $a$  du hBN utilisés dans les calculs 46

des propriétés électroniques.

**Tableau 4.2** : Coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. 49

**Tableau 4.3** : Comparaison de nos gaps calculés avec des valeurs expérimentales. 52

**Tableau 4.4** : Valeurs des gaps directs aux principaux points de haute symétrie pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA* + *vdW*). 52

**Tableau 4.5** : 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 *hBN 2D*. 54

## Chapitre5 : Propriétés Optiques

**Tableau 5.1** : Les différents types de rayonnement électromagnétique. 62

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

**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.

**E<sub>cut</sub>** : 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

## Introduction générale

La physique est parmi les sciences les plus importantes dans les domaines scientifique et technologique. La physique est divisée en plusieurs spécialités d'études, parmi laquelle la physique de la matière condensée, qui comprend l'étude des matériaux bidimensionnels. Il y a presque vingt ans, la synthèse expérimentale du premier matériau bidimensionnel (2D) « le graphène » à partir de sa forme tridimensionnelle « le graphite », a été réalisée. Cette découverte a ouvert la voie à la recherche de nouveaux matériaux 2D dont le nitrure de bore hexagonale (hBN). Sa structure est isomorphe au graphène avec une structure hexagonale très similaire.

Le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel est un matériau 2D émergent qui a reçu une attention considérable en raison de ses propriétés opto-électriques ainsi que sa robustesse mécanique, sa stabilité thermique et son inertie chimique. Il est donc largement étudié pour des applications dans les transistors à effet de champ (FET), les dispositifs à effet tunnel, les émetteurs et détecteurs UV profonds, les dispositifs photoélectriques. Le hBN 2D est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs pouvant être intégré à d'autres matériaux 2D, tels que le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC), pour la microélectronique de la prochaine génération et d'autres technologies.

Dans ce mémoire les propriétés structurales, électroniques et optiques du hBN ont été calculées par simulation à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) et discutées. On a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer ces propriétés.

Ce mémoire comprend une introduction générale, cinq chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre porte sur des généralités sur le hBN bidimensionnel.

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 du hBN 2D. On a comparé nos résultats avec d'autres résultats théoriques ainsi qu'avec les résultats du hBN 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 du hBN dans sa forme 2D. 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 du hBN 2D : l'absorbance, la réflectance et la transmittance. Les résultats seront présentés et commentés.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale.

# **Chapitre 01**

## **Généralités sur le nitrure de bore hexagonal**

de bore hexagonal

Généralités sur le nitrure

# Chapitre 01

## Généralités sur le nitrure de bore hexagonal

### 1.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présentera des généralités sur notre matériau d'étude, le nitrure de Bore dans ses deux formes tridimensionnel (3D) et bidimensionnel (2D).

### 1.2 Les nitrures

L'appellation nitrures du groupe III-V (aussi noté "III-N") désigne couramment le nitrure de bore (BN), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages. Ils sont tous composés d'un élément métallique de la colonne III (B, Al, Ga ou In) et d'azote N, élément du groupe V. Les nitrures d'aluminium (AlN), de Gallium (GaN), d'indium (InN) et de bore (BN) sont des semi-conducteurs.

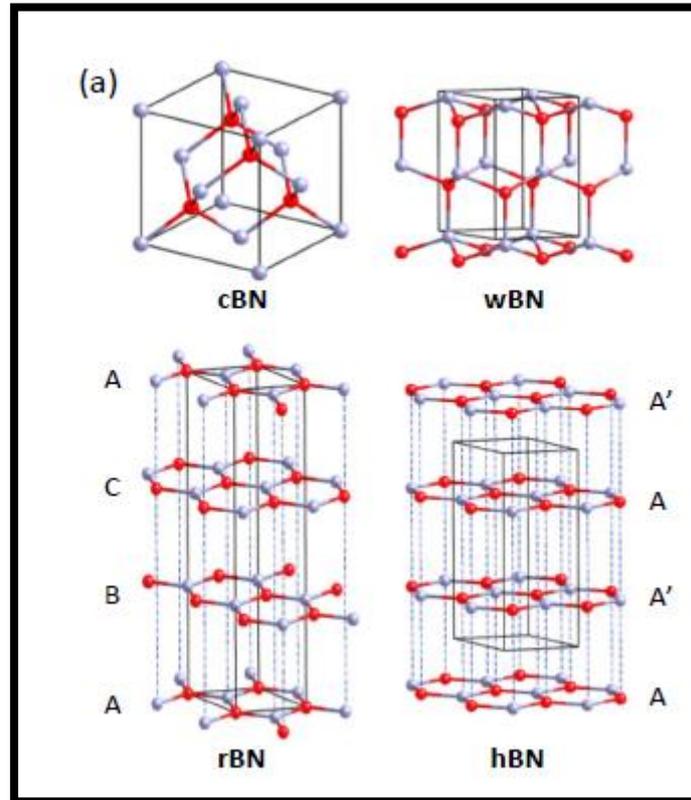
Nous nous intéressons dans le cadre de ce mémoire à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure de Bore hexagonale (h-BN) dans sa forme bidimensionnelle.

### 1.3 Le nitrure de bore (BN) tridimensionnel (3D)

Le nitrure de bore n'existe pas dans la nature. Il a été synthétisé expérimentalement pour la première fois en 1842 <sup>[1]</sup> en utilisant la réaction de l'acide borique fondu sur du cyanure de potassium. Malheureusement, sa poudre était instable et ce n'est qu'une centaine d'années plus tard que les chercheurs ont été capables de synthétiser des composés stables sous forme de poudre. Les différentes structures cristallographiques du BN sont représentées figure (1.1). Le nitrure de bore existe sous quatre formes cristallographiques : le nitrure de

bore hexagonal (hBN) (équivalent du graphite), le nitrure de bore blende (cBN) (équivalent du diamant), le nitrure de bore wurtzite (wBN) (équivalent du diamant hexagonal) et le nitrure de bore rhomboédrique (rBN).

Les paramètres de maille de ces structures sont présentés dans le Tableau (1.1).



**Figure 1.1** : Les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore : blende (cBN); wurtzite (wBN); rhomboédrique (rBN) et hexagonal (hBN) [2].

**Tableau1.1:** Tableau récapitulatif des paramètres structuraux des différentes formes cristallographiques du BN<sup>[3]</sup>.

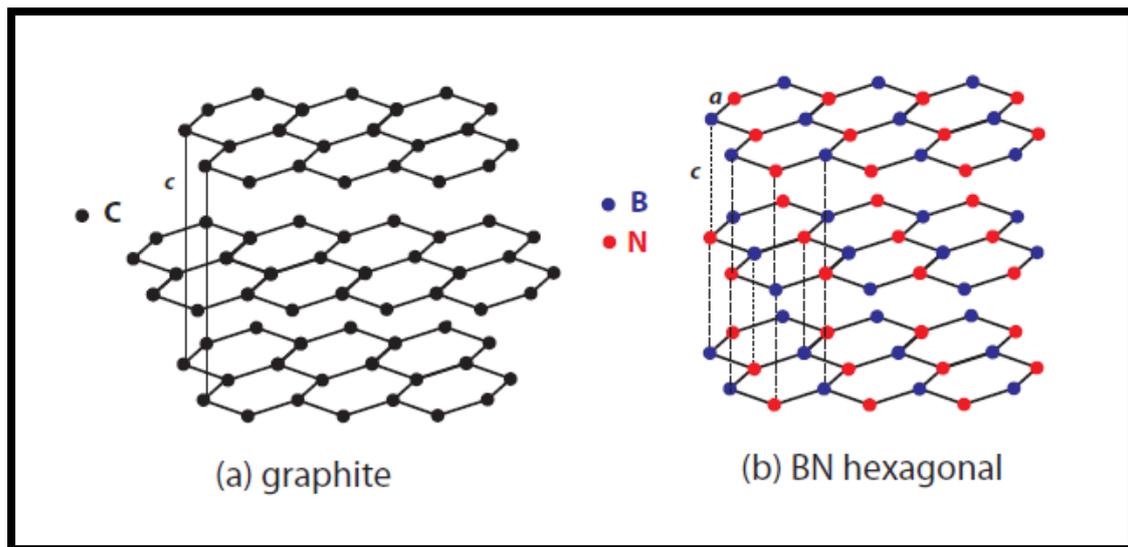
	hBN	cBN	wBN	rBN
Paramètres de maille (nm)	$a=0.25038$ $c=0.661$	$a=0.3615$	$a=0.2536$ $c=0.4199$	$a=0.2504$ $c=1.002$
Distance B-N (nm) dans le plan	0.1446	0.1565	0.1555	0.145 dans le plan

### 1.4 Le nitrure de bore hexagonal tridimensionnel (hBN 3D)

Le nitrure de bore hexagonal 3D (dit graphite blanc) (noté hBN ou  $\alpha$ BN)<sup>[4]</sup> est similaire au graphite de par sa structure et ses paramètres cristallins qui sont très proches. Ces deux composés présentent une structure dite en feuillets, formée de l'empilement de type AA'A (figure 1.2) de plans du BN pour le hBN et du carbone pour le graphite. Cependant, la différence de la nature chimique des éléments B et N dans les plans a pour conséquence que les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite. De plus, les différentes couches du BN sont superposées de telle manière que les atomes de bore des hexagones de la couche inférieure font face aux atomes d'azotes de la couche supérieure. Les liaisons entre les différents plans sont de type Van der Waals pour le graphite et présente un certain caractère ionique pour le hBN ; les plans sont espacés de 3.3 Å pour le hBN. Les hexagones constituant les feuillets sont formés de liaisons covalentes BN (hybridation  $sp^2$ ) distancée de 1.45Å. La force de la liaison BN dans le plan est donc beaucoup plus forte que celle entre les plans. C'est la particularité de cette structure qui est à l'origine des propriétés électroniques, vibrationnelles et optiques du hBN<sup>[3]</sup>.

Le hBN est synthétisé par deux méthodes chimiques principales<sup>[5]</sup> :

- Nitruration de l'oxyde de bore.
- Synthèse à partir de composés à base de bore d'une part et de composés à base d'azote d'autre part.



**Figure 1.2:** Comparaison des structures cristallines du graphite (a), du BN hexagonal (b) [3].

#### 1.4.1 Méthodes de synthèse du hBN 3D

Ces méthodes de synthèse ne permettent de produire à ce jour que du hBN poly-cristallin de taille microscopique :

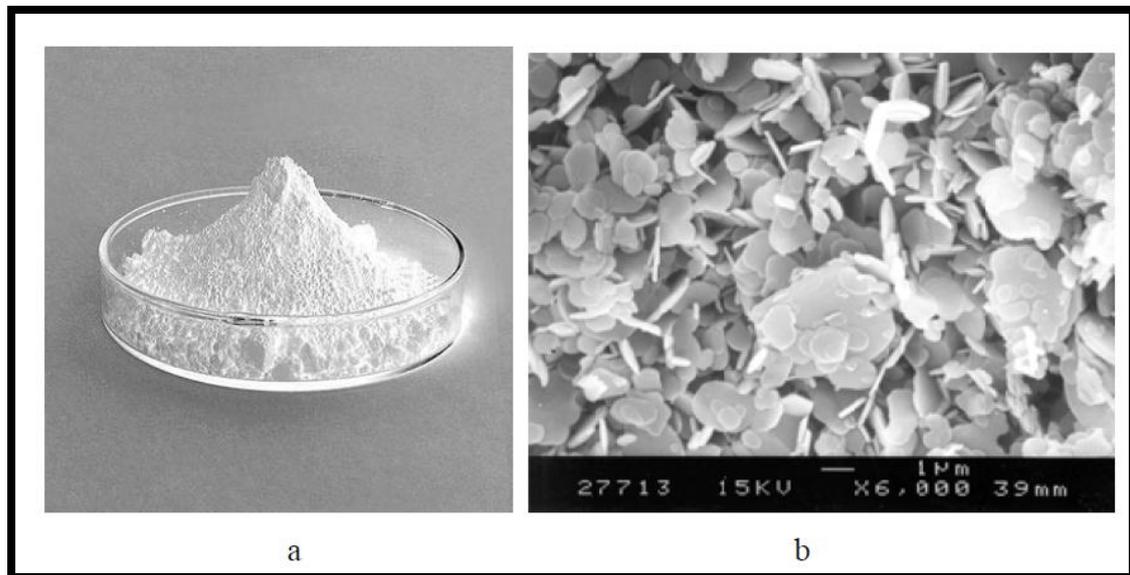
- La méthode par voie amide (réaction de l'oxyde de bore ou de l'acide borique avec des agents réducteurs en présence de composés azotés actifs à environ 900° C) [6].
- La réduction carbothermique (méthode par voie amide avec le carbone comme agent réducteur) [7].
- La décomposition chimique en phase vapeur (CVD) (dépôt d'un précurseur volatil à base de bore et d'azote sur un substrat amorphe ou cristallin) [8, 9, 10].
- La voie polymère.

Avant 2004, seulement quelques méthodes par CVD ou par voie chimique étaient utilisées pour synthétiser des films ou des poudres de hBN de pureté et de cristallinité variables. En 2004, Watanabe et al [11, 12], ont pour la première fois

produit des monocristaux du hBN transparents et de taille millimétrique par une méthode de gradient de température sur un mélange hBN/solvant.

En se basant sur les travaux de Ishii et Sato <sup>[13]</sup>, une deuxième méthode a ensuite été développée par la même équipe. La synthèse de ces cristaux est réalisée à haute température et haute pression (HPHT), et en phase vapeur (CVD).

Une autre méthode est la voie polymère précéramique (PDC : Polymer Derived Ceramics). Le processus de synthèse a été mis en place au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) à Lyon <sup>[14, 15]</sup>.



**Figure 1.3 :** (a) hBN à la forme de poudre ; (b) image MEB du poudre hBN<sup>[5]</sup>.

## 1.5 Le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

### 1.5.1 Matériaux bidimensionnelle (2D)

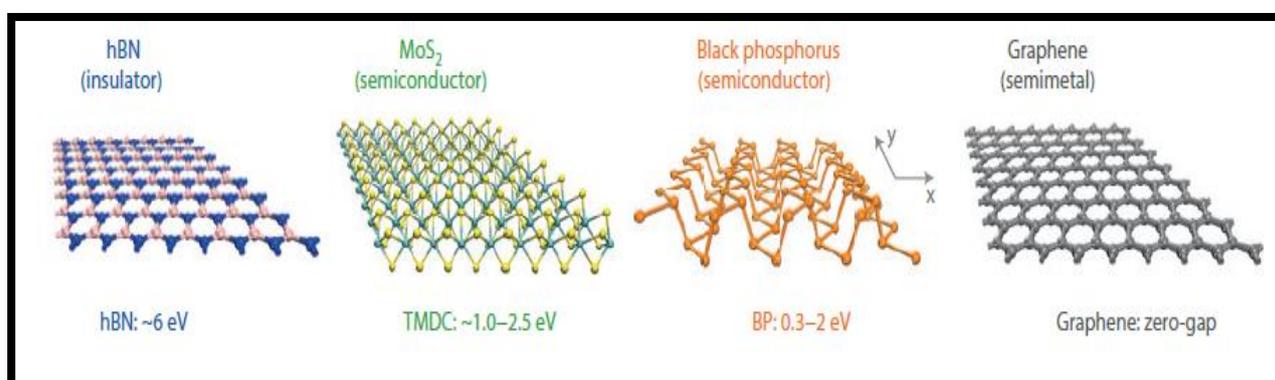
Les matériaux bidimensionnels sont des cristaux lamellaires en forme de feuillets d'épaisseur atomique.

Au sein du feuillet, les atomes sont fortement liés par des liaisons à caractère covalent. Ce feuillet est, pour beaucoup de matériaux 2D, exfolié de sa

forme 3D où ce dernier est composé de feuillets parallèles liés faiblement les uns aux autres par des liaisons de type van der Waals. Cette liaison faible peut être rompue aisément ce qui permet d'isoler un unique feuillet d'épaisseur atomique.

Il existe une grande variété de matériaux 2D qui peuvent être de caractère métallique, semi-conducteur ou isolant (figure 1.4). Le caractère bidimensionnel de ces cristaux les rend extrêmement sensibles à leur environnement et ces matériaux peuvent être associés pour former des heterostructures 2D.

Le premier matériau synthétisé a été le graphène par Geim et Novoselov en 2004<sup>[16]</sup>. Depuis les matériaux 2D se sont multipliés. Le figure (1.5) représente quelques matériaux 2D.

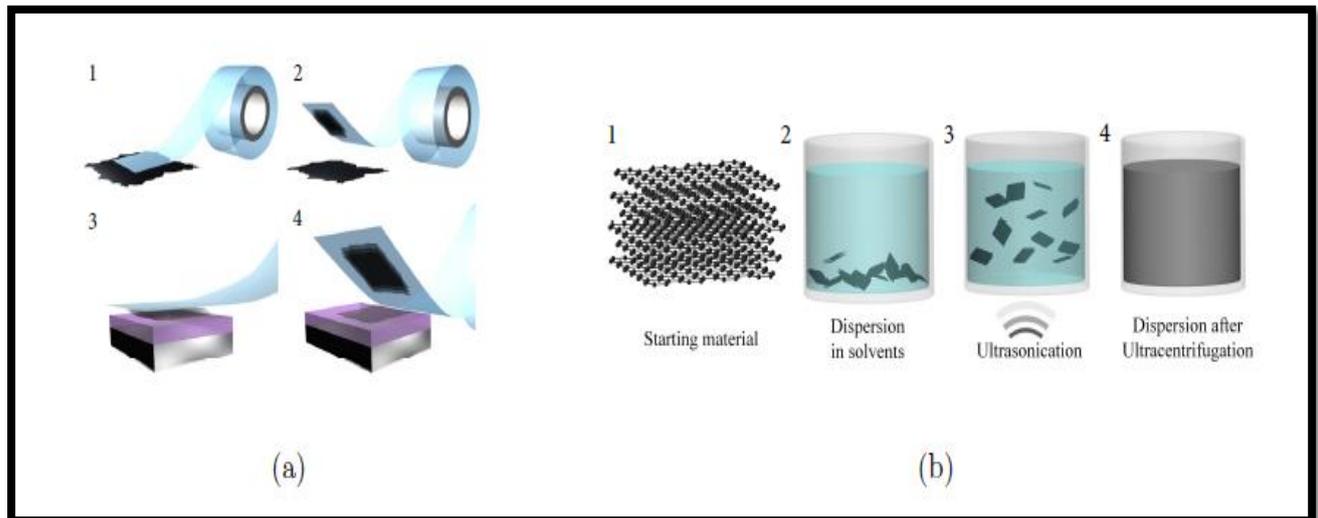


**Figure 1.4** : Quelques matériaux 2D, de gauche à droite, le nitrure de bore hexagonal, le disulfure de molybdène, le phosphorène noir et le graphène <sup>[17]</sup>.

### 1.5.2 Les méthodes de synthèse des matériaux 2D

- **L'exfoliation mécanique** représentée dans figure (1.5a) : c'est le cas du graphène à partir du graphite par exfoliation à l'aide d'un ruban adhésif (l'utilisation du "scotch"). Un des inconvénients de l'utilisation du "scotch" est qu'il peut laisser des résidus de colle sur les fragments exfoliés. Pour éviter ce problème, certains groupes se sont tournés vers l'utilisation d'un polymère (PDMS) en remplacement <sup>[18]</sup>.
- **L'exfoliation par voie chimique** représentée dans la figure (1.5b) :
  - Des fragments épais de cristaux ou des poudres de cristallites sont plongés en solution dans un solvant (comme l'éthanol).

- Puis ils sont exposés aux ultrasons afin de briser les liaisons faibles entre plans.
- Les cristaux 2D obtenus sont dispersés à nouveau lors d'une étape de centrifugation.
- La dernière étape consiste à prélever une goutte de la solution et la déposer sur un substrat. Cette technique permet de déposer des cristaux exfoliés sur tout type de substrat.
- **Transfert de films minces :** Différentes sources de films minces obtenus par CVD ont été analysées sur leur substrat de croissance ou bien après transfert sur un autre substrat ou sur une grille de microscopie [19].



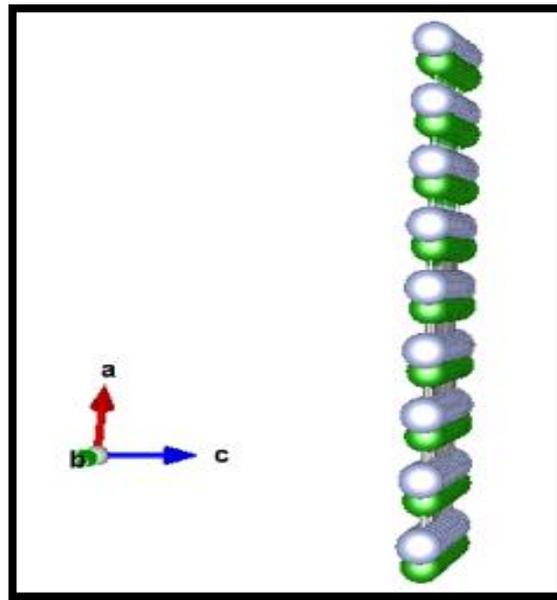
**Figure 1.5:** (a) L'exfoliation à l'aide d'un ruban adhésif.  
 (b) L'exfoliation par voie chimique [19].

### 1.5.3 Le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

Après le graphène en 2005, le hBN 2D a été exfoliée de sa phase hexagonale 3D [20]. La faible interaction de van der Waals entre les couches a permis de les désolidariser les unes des autres jusqu'à obtenir un seul plan d'épaisseur atomique [19] (Figure 1.6).

Le hBN est un semi-conducteur à grand gap de la famille des nitrures. Sa structure est très voisine de celle du graphène (1.8% de désaccord du paramètre

de maille). Sa couleur est blanche. Son large gap en fait, pour l'instant, un matériau moins attractif que ses cousins, pour l'optoélectronique visible. Le hBN fait encore partie des cristaux 2D pour lesquels de nombreuses propriétés restent inexplorées tant du point de vue expérimental que théorique. Il est néanmoins déjà utilisé dans plusieurs dispositifs 2D notamment grâce à son inertie chimique ainsi que son caractère isolant.



**Figure 1.6:** Le hBN bidimensionnelle

## 1.6 Les propriétés et applications de hBN 3D

Les propriétés et les applications générales :

- Le hBN est un bon lubrifiant à la fois à basse et haute température (jusqu'à 900 °C) et même sous atmosphère oxydante. Son utilisation en tant que lubrifiant est particulièrement intéressante dans les cas où le graphite est inutilisable du fait de sa bonne conductivité électrique ou de sa réactivité chimique. Propriété de lubrifiant se vérifie également sous vide, ce qui confère au hBN un intérêt certain dans le domaine de l'espace

- Le hBN peut être inclus dans des céramiques, des résines, des plastiques ou d'autres matériaux afin de leur donner des propriétés autolubrifiantes.
- Le hBN est utilisé en optoélectronique et en électronique en tant que substrat pour les semi-conducteurs, comme hublot transparent aux micro-ondes ou encore comme masque lithographique des rayons X, par ce que il a une faible constante diélectrique et en étant un semi-conducteur à large gap.
- Le hBN est assez inerte chimiquement ce qui lui permet d'être couramment utilisé comme creuset ou comme protection de thermocouple. Il possède des qualités mécaniques remarquables, avec un module de traction élevé et une résistance à la compression élevée. [3]

## 1.7 Les propriétés et les applications hBN 2D

Parmi les propriétés du hBN, on cite son large gap ( $\sim 6\text{eV}$ ) [19-21], sa haute température de fusion et sa résistivité chimique.

Le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel est utilisé dans différentes applications comme :

- **Substrat idéal du graphène** : Les travaux de recherche autour du graphène ont fait face à la problématique de son intégration dans des dispositifs qui impose de le déposer sur un substrat tout en s'assurant de ne pas dégrader ses propriétés. De par sa structure très voisine et son large gap, le hBN s'impose alors comme un des meilleurs candidats.
- **Diélectrique** de grille et de substrat pour de la nanoélectronique de nouvelle génération.
- **Barrière tunnel** : La conversion ultra-rapide de signaux électriques en signaux optiques à l'échelle du nanomètre présente un intérêt dans le traitement des données, les télécommunications ou les interconnexions. Les jonctions tunnel métal-isolant-métal sont étudiées depuis plusieurs années avec l'objectif de se rapprocher de la limite de taille ultime des dispositifs électroniques.

- **Dans les heterostructures de van der Waals :** Les récentes avancées scientifiques menées dans les matériaux 2D et l'amélioration constante des techniques de fabrication ont permis de réaliser des dispositifs de plus en plus complexes. Ces dernières années, plusieurs équipes ont réussi à assembler différents cristaux 2D dans des structures hybrides appelées heterostructures de van der Waal [19-22].
- Les propriétés optiques du hBN ont fait renaître l'intérêt pour ce matériau notamment de nouvelles perspectives d'applications dans l'UV [11].
- Les revêtements anticorrosifs, les revêtements en couches de friction et anti-oxydation.
- Les couches résistives à haute température

## Références

- [1] W.H. Balmain, P. Mag. 21, (1842) 170 ,W.H. Balmain, Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen , J. Prakt. Chem 27, (1842 )422.
- [2] A. PLAUD, Excitons in lamellar boron nitride: study of the hexagonal and rhombohedral phases and of 2D heterostructures, Paris-Saclay, (2020)573.
- [3] P. Jaffrennou. Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore. Matière Condensée [cond-mat]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, (2008).
- [4] A. Soltani. Croissance de films minces de nitrure de bore hexagonal et cubique par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : caractérisations optiques et électriques. Autre [cond-mat.other].Univ. Paul Verlaine - Metz, (2001).
- [5] H. Termoss. Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d'élaboration : caractérisations physico-chimiques. Autre. Univ. C. Bernard - Lyon I, ( 2009).
- [6] M. Hubacek, M. Ueki, T. Sato, V. Broiek. High temperature behaviour of hexagonal boron nitride, Thermochem.Acta, (1996) 282 -359.
- [7] A. Aydogdu, N. Sevinc. Carbothermic formation of boron nitride, J. Eur. Ceram. Soc23, (2003)3153.
- [8] S. Zhang, G. Chen, B. Wang, D. Zhang, H. Yan. Growth of oriented BN films prepared by electron cyclotron resonance CVD, J. Cryst. Growth, (2001) 223 -545.

- [9] D. J. Qiu. Investigation on the microstructure and optical properties of c-axis oriented nanocrystalline hexagonal BN films fabricated by hot-filament chemical vapor deposition, *T.S. Films*484, (2005) 90.
- [10] A. B. Preobrajenski , S. A. Krasnikov , A. S. Vinogradov , M. L. Ng , T. Kaambre , A. A. Cafolla , N. Martensson. Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces, *Phys. Rev. B* 77, (2008) 085421.
- [11] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *N. Materials*3(6), (2004) 404–409.
- [12] T. Taniguchi and K. Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using hexagonal BN solvent. *J. Cryst. Growth* 303(2), (2007) 525–529.
- [13] T. Ishii, T. Sato, Growth of single crystals of h-BN. *J. Cryst. Growth* 61, (1983)689.
- [14] S. Yuan, B. Toury, C. Journet, A. Brioude, Synthesis of hexagonal boron nitride graphene-like few layers, *Nanoscale*6(14), (2014)7838.
- [15] Y. Li, Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals: from bulk to nano-sheets. PhD thesis, Univ de Lyon,( 2019).
- [16] 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*. 3306 (5696), (2004) 666–9.
- [17] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam, Two-dimensional material nanophotonics, *N. Photonics*. 8(12), (2014) 899–907.

- [18] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van derZant, and G. A. Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials*, 1 (2014) 011002.
- [19] L. Schue, Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation  $sp^2$  : des cristaux massifs aux feuillets atomiques. *Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]*. Univ Paris Saclay (COMUE), (2017).
- [20] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. khotkevich, S.V. Morozov and A. K .Geim , Tow-dimensional atomic crystal , *N. A. of Sciences of the USA*, 30 (2005), 10451-10453.
- [21] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *N. Materials*,3(6), (2004) 404-409.
- [22] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, and R. Gorbachev, Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices, *N.Materials*, 11(9) , (2012) 764-767.

# **Chapitre 2**

## **La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**

**DENSITÉ**  
**FONCTIONNELLE DE LA**

## Chapitre 2

### La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

#### 2.1 Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est la méthode théorique la plus utilisée dans les calculs quantiques. Dans ce chapitre on présentera les fondements de cette théorie qu'on a utilisé pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques du Nitrure de Bore dans sa forme hexagonale bidimensionnelle (2D).

#### 2.2 L'équation de Schrödinger

En 1925, le physicien autrichien Erwin Schrödinger <sup>[1]</sup> proposa une équation qui par sa résolution peut déterminer l'état fondamental d'un système quantique. En particulier dans le cas stationnaire, cette équation par sa résolution, peut donner la fonction d'onde  $\Psi (\{R_i\}, \{r_i\})$  d'un système quantique solution de cette équation indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi (\{R_i\}, \{r_i\}) = E_{tot} \Psi (\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (2.1)$$

Où :

- $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien de ce système composé de noyaux autour desquels gravitent des électrons.
- $\Psi (\{R_i\}, \{r_i\})$  est la fonction d'onde du système.
- $(\{R_i\}, \{r_i\})$  représentent respectivement les coordonnées des noyaux et des électrons de ce système.
- $E_{tot}$  représente l'énergie totale du système.

- L'expression de Hamiltonien est :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.2)$$

Les termes de cet Hamiltonien sont les suivants :

- L'énergie cinétique des  $N_e$  électrons:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m} \quad (2.3)$$

- L'énergie cinétique des  $N_n$  noyaux:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M} \quad (2.4)$$

- L'énergie de répulsion électron-électron :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

- Énergie d'attraction noyau-électron:

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (2.6)$$

- énergie de répulsion noyau-noyau:

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.7)$$

- **Les indices  $\{i; j\}$**  : utilisés pour les électrons.
- **Les indices  $\{I; J\}$**  : utilisés pour les noyaux.

- **m** : représentent la masse de l'électron.
- **M**: représentent la masse de noyaux (on suppose qu'on a un même élément).

L'équation de Schrödinger, multiélectroniques et à multi noyaux, dépend de  $(3N_e + 3N_n)$  variables, donc elle est impossible à résoudre. Pour pouvoir la résoudre on a besoin des approximations.

### 2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Un système solide est constitué de particules lourdes (les noyaux), et de particules légères (les électrons). Le principe de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de négliger le mouvement des noyaux par rapport au mouvement des électrons. L'approximation fixe les noyaux du système, leur énergie cinétique est nulle, l'interaction noyau noyau est une constante. Les électrons sont alors présentés par un Hamiltonien spécifique  $\widehat{H}_e$  de la forme :

$$\widehat{H}_e = T_e + \widehat{V}_{ext} + V_{e-e} \quad (2.8)$$

L'interaction électron-noyau  $\widehat{V}_{ne}$  comme une énergie de potentiel d'attraction externe  $\widehat{V}_{ext}$ .

$\widehat{T}$  : L'énergie cinétique des électrons.

$\widehat{V}_{e-e}$  : L'énergie potentielle due aux interactions électron-électron.

$\widehat{V}_{ext}$  : L'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux

La fonction d'onde totale de système  $\Psi (\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})$  est alors le produit de la fonction d'onde des électrons  $\psi (\{\mathbf{r}_i\})$  et de la fonction d'onde des noyaux  $\phi(\{\mathbf{R}_i\})$

$$\Psi (\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \phi (\{\mathbf{R}_i\}) \cdot \psi (\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.9)$$

Après cette simplification, l'équation de Schrödinger pour le système électronique a la forme :

$$\hat{H} \psi(\{r_i\}) = E_{tot} \psi(\{r_i\}) \quad (2.10)$$

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

Cette approximation simplifie le problème à  $3N_e$  variables c'est-à-dire elle décrit le mouvement de  $N_e$  électrons en interaction entre eux, se mouvant dans un potentiel externe  $V_{ext}$  des noyaux. L'équation reste toujours impossible à résoudre, on sollicite alors d'autres approximations.

## 2.4 Approximation de Hartree

En 1928 Hartree <sup>[3]</sup> posa l'approximation en son nom, appelée aussi l'approximation orbitale, réduisant le problème d'un système poly électronique à un système mono électronique où elle traite chaque électron comme une particule indépendante se déplaçant dans le champ des autres électrons et le champ des noyaux fixes.

L'électron est plongé dans le champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons en plus de son interaction avec le potentiel externe due aux noyaux fixes.

La fonction d'onde à  $N$  électrons  $\psi(\{r_i\})$  est alors le produit des fonctions d'onde mono électronique des  $N$  électrons :

$$\psi = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot \psi(r_3) \dots \psi(r_N)$$

Cette fonction d'onde s'appelle la fonction d'onde de Hartree :

$$\psi_H(r) = \prod_{i=1}^N \psi(r_i) \quad (2.11)$$

L'énergie de système est la somme des énergies de tous les électrons du système :

$$E_i = \sum E_N \quad (2.12)$$

L'équation de Schrödinger mono électronique s'écrit en unités atomiques :

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right] \psi(r_i) = E_i \psi(r_i) \quad (2.13)$$

Dans les unités atomiques :  $\hbar = m = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$

- $-\frac{\nabla_i^2}{2}$  : l'énergie cinétique d'un électron
- $\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$  : énergie potentielle de l'électron dans le champ du potentiel des  $N_n$  noyaux.
- $V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr'$  : est l'énergie potentielle d'électron dans le champ de potentiel des autres électrons (énergie de Hartree).
- $\rho(r')$  : la densité électronique de  $N-1$  électron

## 2.5 Approximation de Hartree-Fock

Dans la fonction d'onde de Hartree, le principe d'exclusion de Pauli <sup>[4]</sup> n'a pas été pris en compte où deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique. Fock <sup>[5]</sup> en 1930 ajouta une autre condition sur la fonction d'onde de Hartree c'est qu'elle est antisymétrique

$$\psi(\{x_1, x_2\}) = -\psi(\{x_2, x_1\}) \quad (2.14)$$

- $\mathbf{x}$  est la position d'un électron  $\mathbf{i}$  tel que  $\mathbf{i} = 1, 2, 3, \dots, N_e$ .
- Hartree et Fock proposèrent le déterminant de Slater comme fonction d'onde du système à électrons <sup>[5]</sup> :

$$\psi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_{N_e}) & \phi_2(\mathbf{x}_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

- $\phi_i(x_i)$  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.

## 2.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **Premiers théorème :**

Le potentiel externe  $V_{ext}$  dans l'hamiltonien d'un système est défini à une constante additive près par la densité électronique de son état fondamental. Dans ce cas, l'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de sa densité électronique  $\rho(r)$ , soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.16)$$

- **Deuxième théorème :**

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  $\rho_{fond}(r)$ ,  $E[\rho(r)]$ , s'exprime par:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) d(r) \quad (2.17)$$

$F_{HK}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, dont l'expression est :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (2.18)$$

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

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

Il suffit de définir la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(r)]$  pour déterminer l'énergie totale du système ainsi que les propriétés de l'état fondamental. Cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(r)]$  ne peut pas être déterminée avec exactitude. Il faut alors procéder à des approximations sur  $F_{HK}[\rho(r)]$ .

## 2.7 Equations de Kohn-Sham:

En 1965, Kohn et Sham proposèrent de remplacer un système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction mais qui possède une densité électronique  $\rho(r)$  identique à celui du système réel, cela en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [6]. L'opérateur de l'énergie cinétique sera alors connu, et la fonctionnelle exacte de l'énergie  $E[\rho(r)]$  s'écrit :

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) d(r) + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.19)$$

Avec :

$$V_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.20)$$

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

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

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

$$E_{XC}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)]) + (V[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)]) \quad (2.21)$$

$E_{XC}[\rho(r)]$  regroupe tous les termes énergétiques qui ne figurent pas dans les trois premiers 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 :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (2.22)$$

$\epsilon_i$  représente les énergies de Kohn-Sham.

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

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (2.23)$$

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

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (2.24)$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.25)$$

Cette dernière équation de  $\rho(r)$  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 DFT.

## 2.8 Principe du cycle auto-cohérent

- On choisit une densité initiale de départ  $\rho_0$  pour la première itération.
- On calcule le potentiel effectif  $V_{eff} [(r)]$ .
- On a résous les équations de Kohn-Sham.
- On a calculé la nouvelle densité  $\rho$ .
- On compare cette densité calculée  $\rho$  avec la densité de départ en vérifiant notre critère de convergence Si elle ne le vérifie pas, on refait une autre itération (retourner à l'étape 1) mais en mixant la densité de sortie avec la densité d'entrée.
- On refait ce cycle auto-cohérent jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Après ces étapes, on aboutit à la densité de notre état fondamental qui nous permettra de calculer d'autres propriétés du système.

Nous résumons cela dans le schéma suivant :

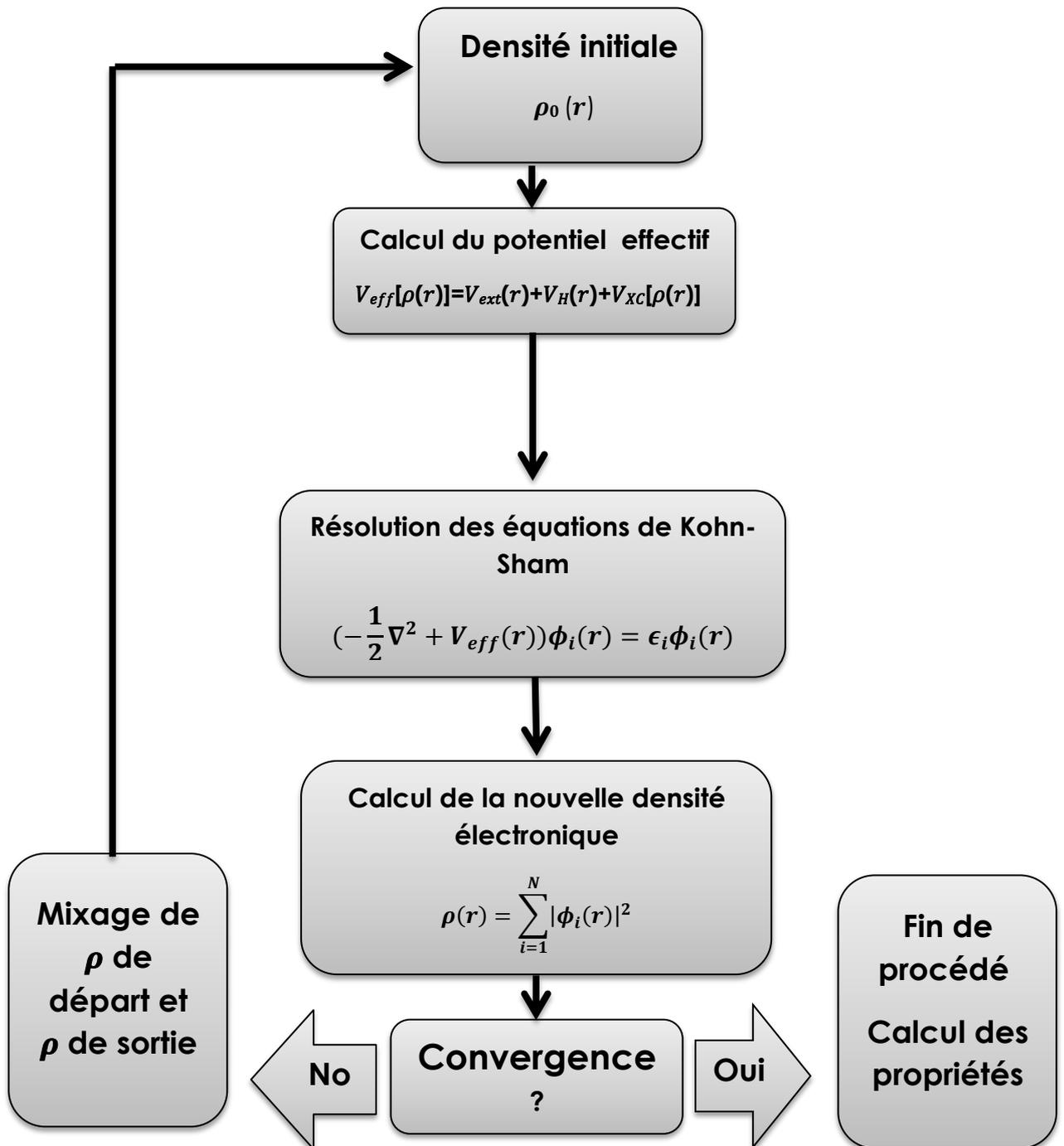


Figure 2.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.

## 2.9 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC)

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

### 2.9.1 Approximation de la densité locale LDA

La LDA (Local Density Approximation) est la première approximation qui a été proposée par Kohn-Sham en 1965 [7]. Le terme d'énergie d'échange et de corrélation d'un système réel est approximé à celui d'un gaz d'électrons, supposée localement uniforme et variant lentement en fonction de la position  $\mathbf{r}$ , l'expression fonctionnelle dans le cas de la LDA:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] d^3r \quad (2.26)$$

$\epsilon_{XC}^{LDA}$  est fréquemment décomposé en deux contributions :

$$\epsilon_{XC}^{LDA} = \epsilon_X^{LDA} + \epsilon_C^{LDA} \quad (2.27)$$

$\epsilon_X^{LDA}$  est l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons d'une densité particulière, a été formulée par Bloch [8] et Dirac [9]:

$$\epsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (2.28)$$

$\epsilon_C^{LDA}$  est l'énergie de corrélation.

De  $\epsilon_X^{LDA}$  et  $\epsilon_C^{LDA}$ , 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:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{e-n}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(\rho(r)) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.29)$$

Dans le cas où le spin de l'électron est pris en considération, on utilise la méthode connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (local spin density approximation LSDA) où les électrons du système sont appariés, on distingue alors 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 :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (2.30)$$

### 2.9.2 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. La GGA considère le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction unique de la densité  $\rho(r)$  mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $\rho(r)$  et de sa variation locale  $\nabla\rho$ . La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit dans sa forme générale [7] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{XC}[\rho, \nabla\rho] d^3r \quad (2.31)$$

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

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) f_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] d^3r \quad (2.32)$$

$f_{XC}[\rho, \nabla\rho]$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme  $\epsilon_{XC}^{LDA}$  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) [10] qu'on utilisera dans le calcul des différentes propriétés de notre matériau.

## 2.10 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

D'après le théorème de Bloch <sup>[11]</sup>, les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel périodique sont:

$$\phi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.33)$$

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

$u_i(\vec{r})$  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 :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.35)$$

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

En remplaçant cette expression dans l'équation (2.33), la fonction d'onde mono-électronique s'écrit comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.36)$$

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 :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.37)$$

$m_e$  : 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.

## **2.11 Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW)**

### **2.11.1 Pseudo-Potentiel**

La technique du pseudo-potentiel a été introduite par Fermi en 1934 dans l'étude des états atomiques des couches minces [12, 13]. L'idée de base proposée par Fermi est la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur (électrons internes). Un pseudo-potentiel fictif remplace les effets des électrons de cœur. Le potentiel externe due aux électrons et aux noyaux est remplacé par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [14]. 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) [15]. 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.

### **2.11.2 Le formalisme PAW**

La méthode PAW [16, 17] 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. L'espace est séparé 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, ce qui défavorise le traitement en onde.

## 2.12 Code VASP

Ce code est un logiciel commercial développé par l'Université de Vienne en Autriche [18]. Le code VASP utilise la méthode du PP avec un ensemble de base d'ondes planes PAW. 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.

## 2.13 Les fichiers principaux du code VASP

### 2.13.1 Fichiers d'entrée

- **INCAR:** est le fichier principal. Il contient les paramètres essentiels du calcul demandé.
- **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.
- **KPOINTS** contient la grille  $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$  de points de  $k$  utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin ZB.

- **POTCAR:** contient les pseudo-potentiels des types d'atomes suivant l'approximation LDA ou GGA choisie.

### 2.13.2 Fichiers de sortie

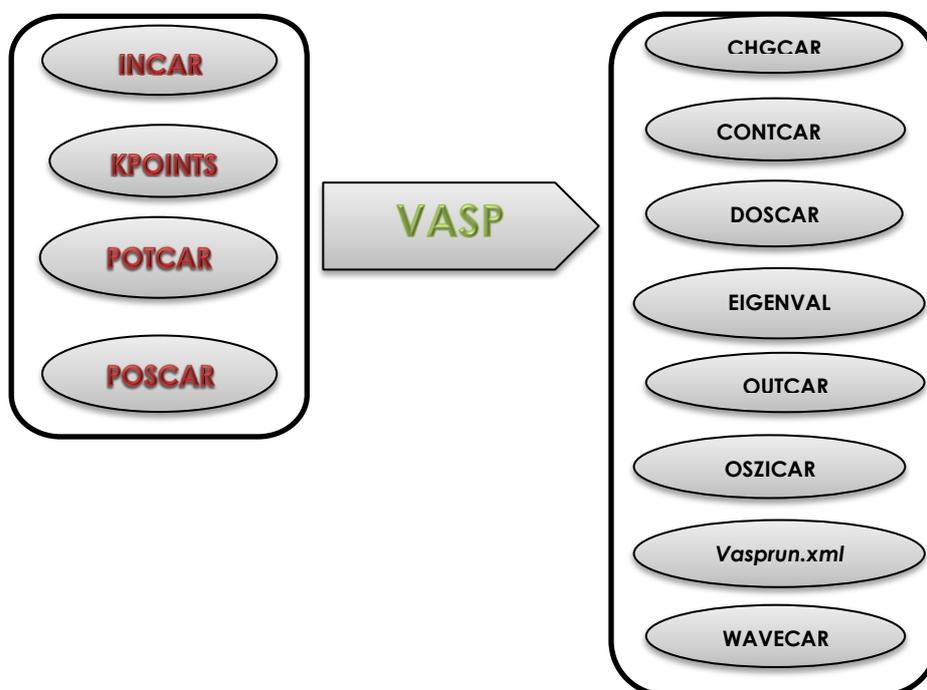
Les fichiers de sortie les plus importants contenant les résultats de calcul sont:

- **OUTCAR :** contient toutes les informations relatives aux simulations : l'énergie du système, les forces, le moment dipolaire etc.
- **CONTCAR :** contient les positions finales des atomes dans la maille du matériau.
- **OSZICAR:** contient l'énergie minimale finale du système après convergence des calculs.

On est présenté dans la Figure (2.2).

Fichiers d'entrée obligatoire  
principaux

fichiers de sortie



**Figure 2.2** Exemple d'un organigramme de calcul du code VASP

## Référence

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik. 84, (1926) 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys.84, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Camb, Phil. Soc. 24, (1928) 89.
- [4] W. Pauli, Z. Physik. 31, (1925) 765.
- [5] V. Fock, Z. Physik. 61, (1930) 126.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, (1951)385.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140, (1965) 1133.
- [8] F. Bloch, Z. Physik . 52, (1928) 555.
- [9] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc. 26, (1930) 376.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. (1996) 3865.
- [11] F. Bloch, Z. Physik .52, (1928) 555.
- [12] W. A. Harisson and S. Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [13] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, Springer New York, (1988).
- [14] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourag, J. Phys. Condens. Matter. 10, (1998) 7995.
- [15] U.V. Barth and C.D. Gelatt ,Phys. Rev. B 21, (1980) 2222.
- [16] P. Blöchl, Phys. Rev. B 50, (1994) 17953.
- [17] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, (1999) 1758.
- [18] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54, (1996) 1169.

# **Chapitre 3**

## **Propriétés structurales**

Propriétés structurales

## Chapitre 3

### Propriétés structurales

#### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présentera les résultats de calcul des propriétés structurales obtenues dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA* + *vdW*). Nos résultats incluent le paramètre de maille  $a$ , la longueur  $d_{B-N}$  de la liaison entre l'atome de Bore (B) et l'atome d'azote (N). On comparera nos résultats avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour cette même structure bidimensionnelle. Nos résultats seront aussi comparés avec les résultats théoriques de sa structure 3D du nitrure de bore hexagonal dans les mêmes approximations.

#### 3.2 Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal (hBN) 3D

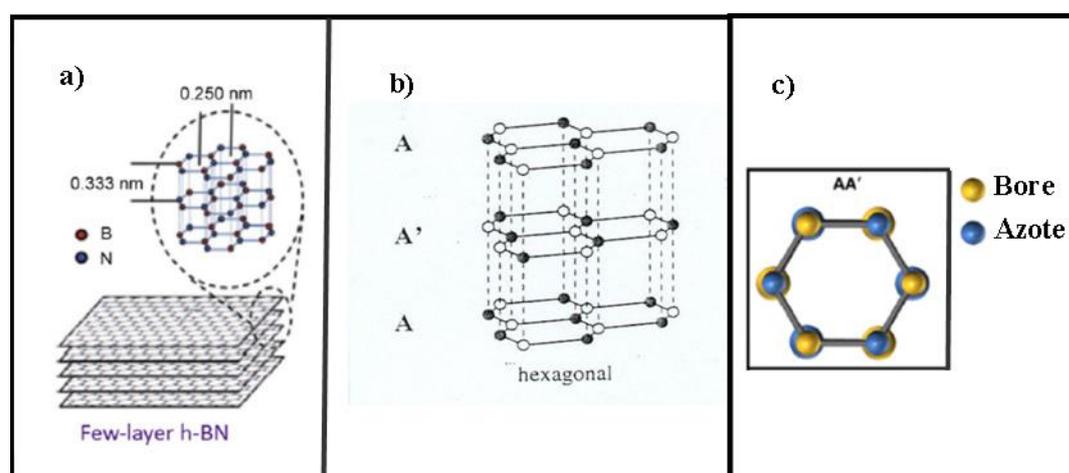
Le nitrure de bore hexagonal 3D cristallise dans la structure hexagonale primitive (Figure 3.1). Les paramètres de maille expérimentaux de sa structure sont  $a = b = 2.50 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.66 \text{ \AA}$  [1] et  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [2].

Le numéro du groupe d'espace de cette structure est 194, sa notation est  $P6_3/mmc$  dans la représentation Hermann-Mauguin et  $D_6^4h$  dans la notation de Schönflies [3]. La structure cristalline du hBN est un empilement parallèle de plans d'hexagone B3N3 suivant l'axe  $c$  [0001] (Figure 3.1.a). La séquence de l'empilement de ces plans est de type AA'A (Figure 3.1.b), le plan A' étant déduit du plan A par une rotation de  $60^\circ$  et une *translation*  $(0,0,1/2)$  [4] (Figure 3.1.c). Deux couches successives parallèles sont séparées de  $3.33 \text{ \AA}$  [5].

Dans le même plan chaque atome de Bore est lié à trois atomes d'Azote où inversement chaque atome d'Azote est lié à trois atomes de Bore. La maille

élémentaire du hBN est composée d'un atome de Bore à la position  $(0 ; 0 ; 0)$  et d'un atome d'azote à la position  $(\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; 0)$ .

Dans la structure hexagonale du nitrure de bore (h-BN), chaque atome possède 3 fortes liaisons  $\sigma$  dans le plan formé par des orbitales hybrides  $sp^2$  (hybridation de l'orbitale 2s avec deux des orbitales 2p) et une faible liaison  $\pi$  formée par une orbitale atomique Pz libre non hybridée de chaque élément, cette liaison est perpendiculaire au plan atomique.



**Figure 3.1 :** Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 3D.

a) Structure en couches (feuillet) parallèles au plan  $xOy$  du hBN [6].

b) Type d'empilement compact AA'A des couches<sup>[3]</sup>.

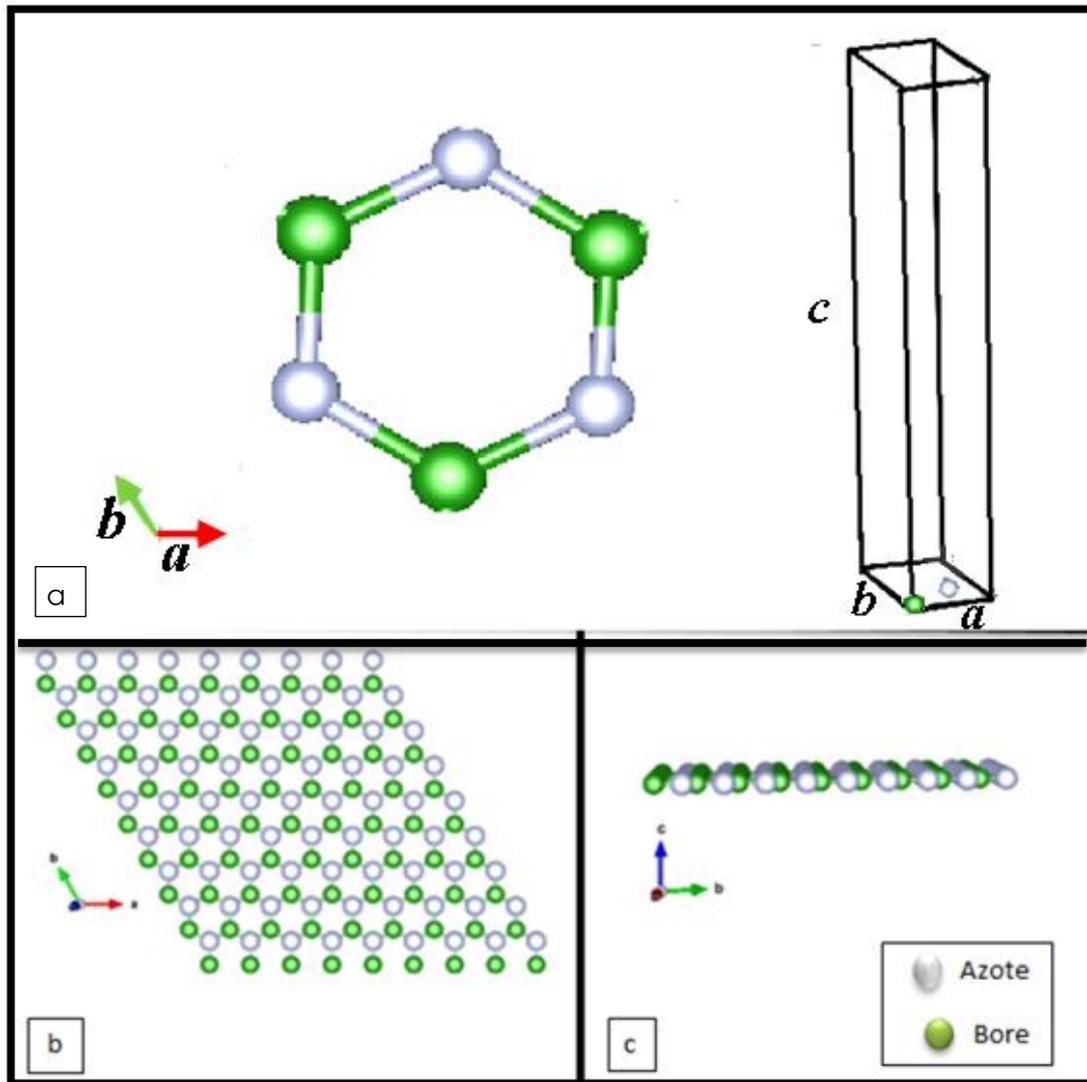
c) Vue de dessus de la structure du hBN [7].

### 3.3 Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal (hBN) 2D

Nitrure de bore hexagonal hBN bidimensionnelle 2D appartient au même espace de groupe de la structure 3D avec les paramètres de maille  $a = b$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

Pour simuler la structure plane du *hBN* 2D dans le code VASP, on a utilisé une maille fictive hexagonale de paramètres  $a = b$  et un large paramètre  $c = 20 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  (Figure 3.2.a).

Les vues de dessus et de face de cette structure 2D sont représentées dans les Figures (3.2.b) et (3.2.c).



**Figure 3.2:** Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 2D.

a) Maille primitive 3D modélisant une monocouche de *hBN*.

b) Vue de dessus d'une monocouche de *hBN*

c) Vue de face d'une monocouche de *hBN*.

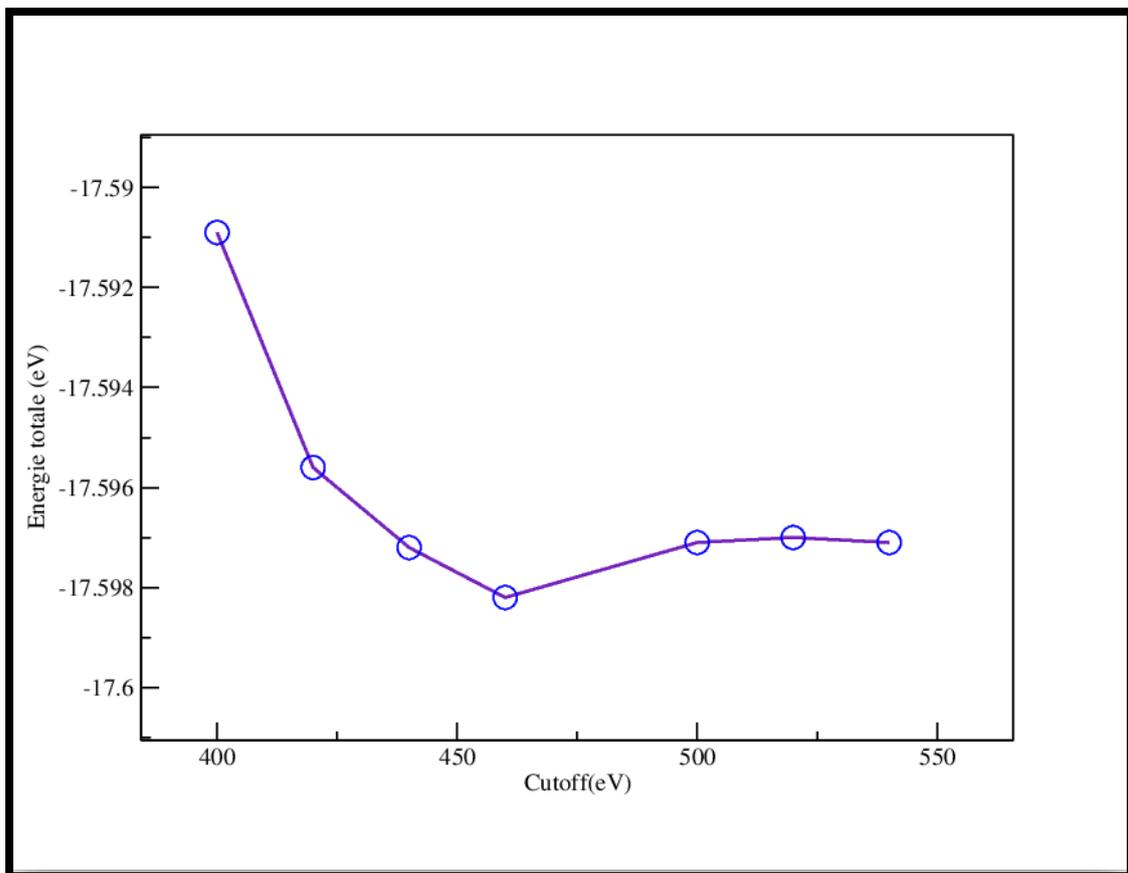
### 3.4 Optimisation des paramètres de calcul $E_{cut}$ et $nkx \times nky \times nkz$

Pour le code de *VASP* et avant de procéder aux calculs des propriétés de notre matériaux, on fixe deux paramètres essentiels : l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et le nombre minimal de points  $k$  (maillage dans la première zone de Brillouin  $nkx \times nky \times nkz$ ).

### 3.4.1 Optimisation de l'énergie de coupure $E_{Cut}$

Dans cette étape on détermine l'énergie de coupure  $E_{Cut}$  pour cela :

- On utilise le paramètre de maille expérimental  $a=2.50\text{\AA}$  de la structure 3D.
- On fixe le nombre de point  $k$  de la première zone de Brillouin à  $18\times 18\times 1$ .
- On fait varier  $E_{Cut}$  de  $400\text{ eV}$  à  $550\text{ eV}$  par pas de  $20\text{ eV}$
- On calcule à chaque fois la valeur de l'énergie totale  $E$ .
- On trace la courbe de l'énergie totale en fonction de  $E_{Cut}$ . La courbe obtenue est représentée dans la Figure (3.3).



**Figure 3.3** : Energie totale  $E$  en fonction de l'énergie de coupure  $E_{Cut}$ .

On remarque que l'énergie totale  $E$  se stabilise à partir de  $E_{Cut}=520\text{ eV}$ , donc on utilisera cette énergie de coupure pour calculer toutes les propriétés de notre matériau.

### 3.4.2 Optimisation de nombre de point $k=n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$

L'étape suivante est l'optimisation du nombre de points k, pour cela:

- On fixe  $E_{cut}$  à 520eV.
- On calcule l'énergie totale E pour les valeurs de  $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$  égales à :  $9 \times 9 \times 1$ ,  $13 \times 13 \times 1$ ,  $18 \times 18 \times 1$ ,  $21 \times 21 \times 1$ , et  $24 \times 24 \times 1$
- On trace la courbe de E en fonction de  $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$  Figure (3.4)

On remarque que de l'énergie E se stabilise à partir de  $18 \times 18 \times 1$ , donc on utilisera  $18 \times 18 \times 1$  pour calculer toutes les propriétés de notre matériau.

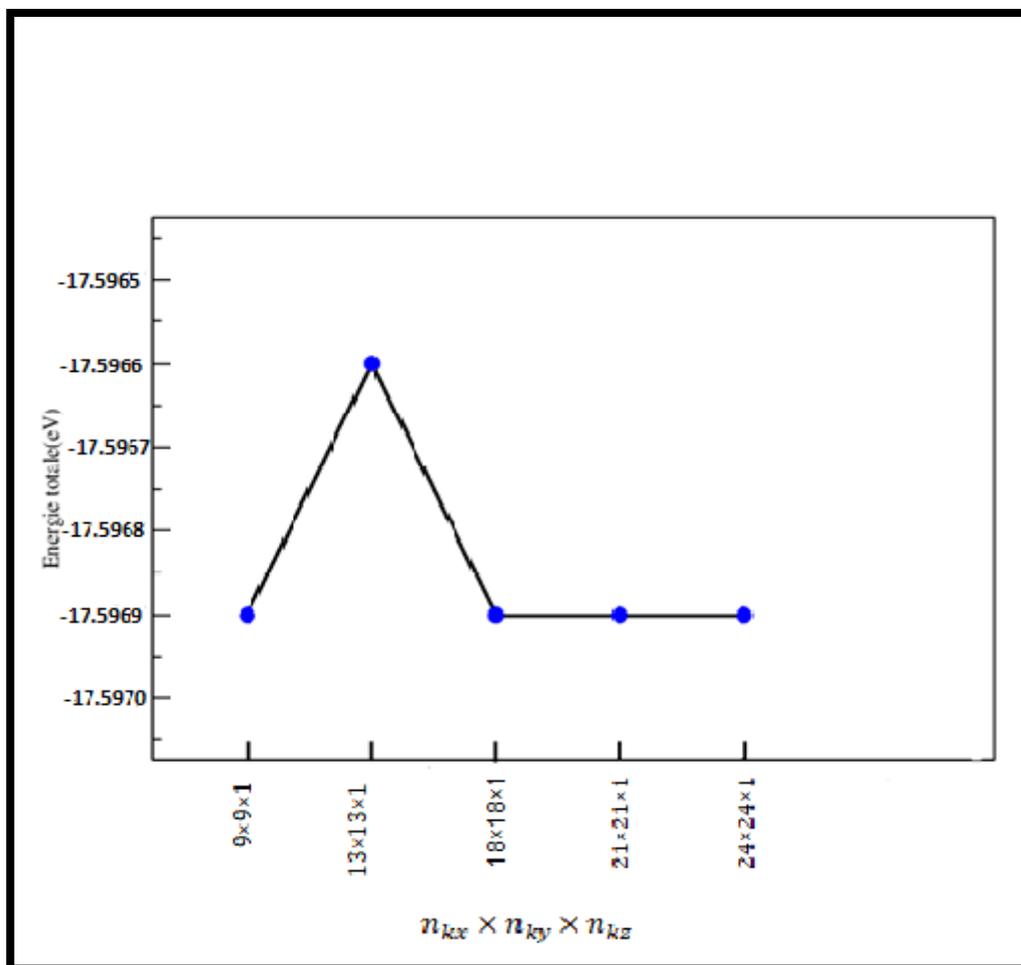


Figure 3.4 : Energie totale en fonction du nombre de points k ( $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ ).

### 3.5 Calcul des paramètres de structure du *hBN* bidimensionnel

Dans cette partie, on calculera dans les approximations LDA, GGA et (GGA+vdW) le paramètre de maille  $a$  et la longueur  $d_{B-N}$  du *hBN* bidimensionnel.

On utilisera :

- l'énergie de coupure  $E=520eV$
- le nombre de point  $k=18\times 18\times 1$
- le paramètre  $c=20\text{\AA}$
- Une température absolue ( $T=0\text{ K}$ ).

Pour ce calcul, on procède de la manière suivante :

- On varier le paramètre de maille  $a$  et on calcule à chaque fois l'énergie totale de la structure.
- On trace pour chaque approximation la courbe de l'énergie totale en fonction du paramètre  $a$ .
- Pour déterminer le paramètre  $a_0$  de l'état fondamental, on ajuste la courbe obtenue par l'équation d'état de *Murnaghan*<sup>[8]</sup> :

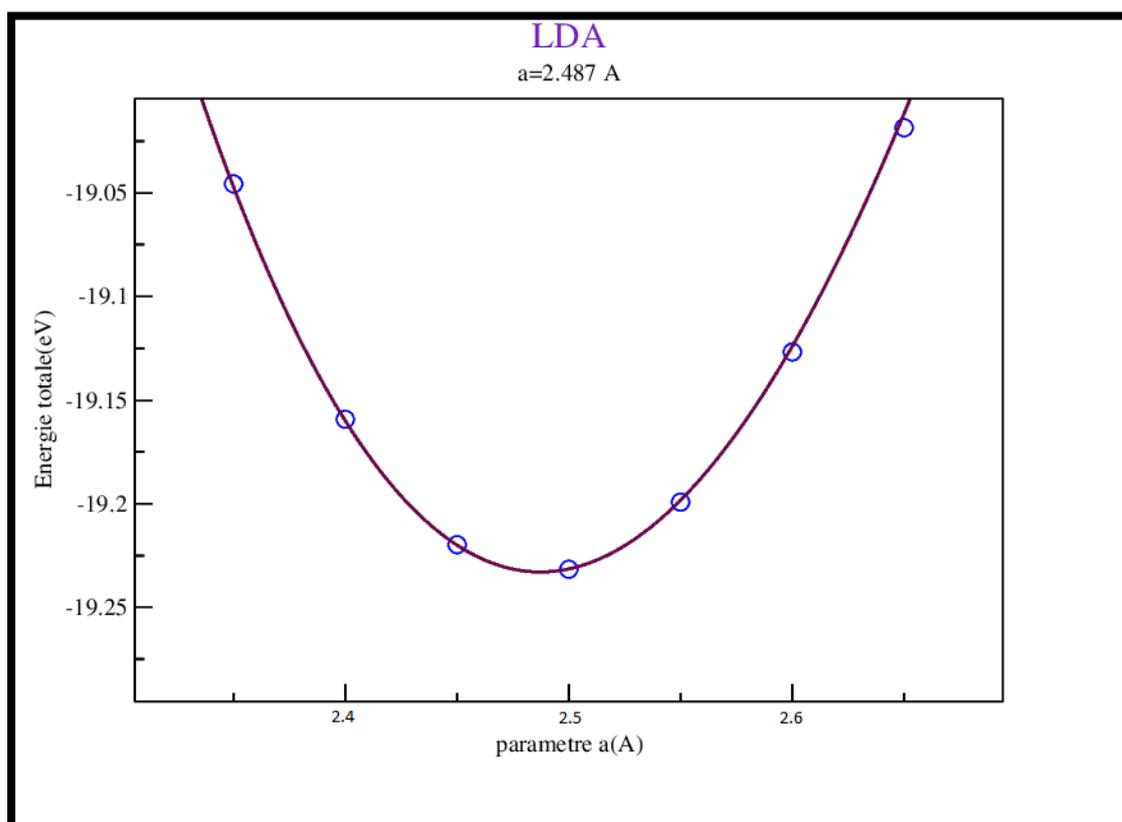
$$E(a) = E_0 - \frac{B_0 a_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 a}{B'_0} \left[ \frac{\left(\frac{a_0}{a}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (3.1)$$

- $E$ : l'énergie totale calculée pour chaque paramètre de maille  $a$  qu'on varie à chaque fois.
- $a$  : le paramètre de maille qu'on fait varier à chaque fois.
- $E_0$  : l'énergie minimale correspondant à l'état fondamental.
- $a_0$ : Le paramètre de la maille à l'état fondamental.
- $B_0$  et  $B'_0$  sont des constantes.

### 3.5.1 Paramètres structuraux de la LDA

Sachant que le paramètre expérimental de la maille du *hBN* tridimensionnelle est  $a=2.50 \text{ \AA}$  [3] et en se basant sur le principe que la *LDA* sous-estime les paramètres de maille comparés à ceux de l'expérience [10], on a calculé l'énergie totale  $E$  en fonction du paramètre de maille  $a$  dans l'intervalle  $[2.35 \text{ \AA}; 2.60 \text{ \AA}]$  par pas de  $0.05 \text{ \AA}$ , tout en relaxant dans chaque calcul les positions des atomes de *B* et de *N*.

- Les résultats obtenus pour la *LDA* sont représentés dans la Figure (3.5).

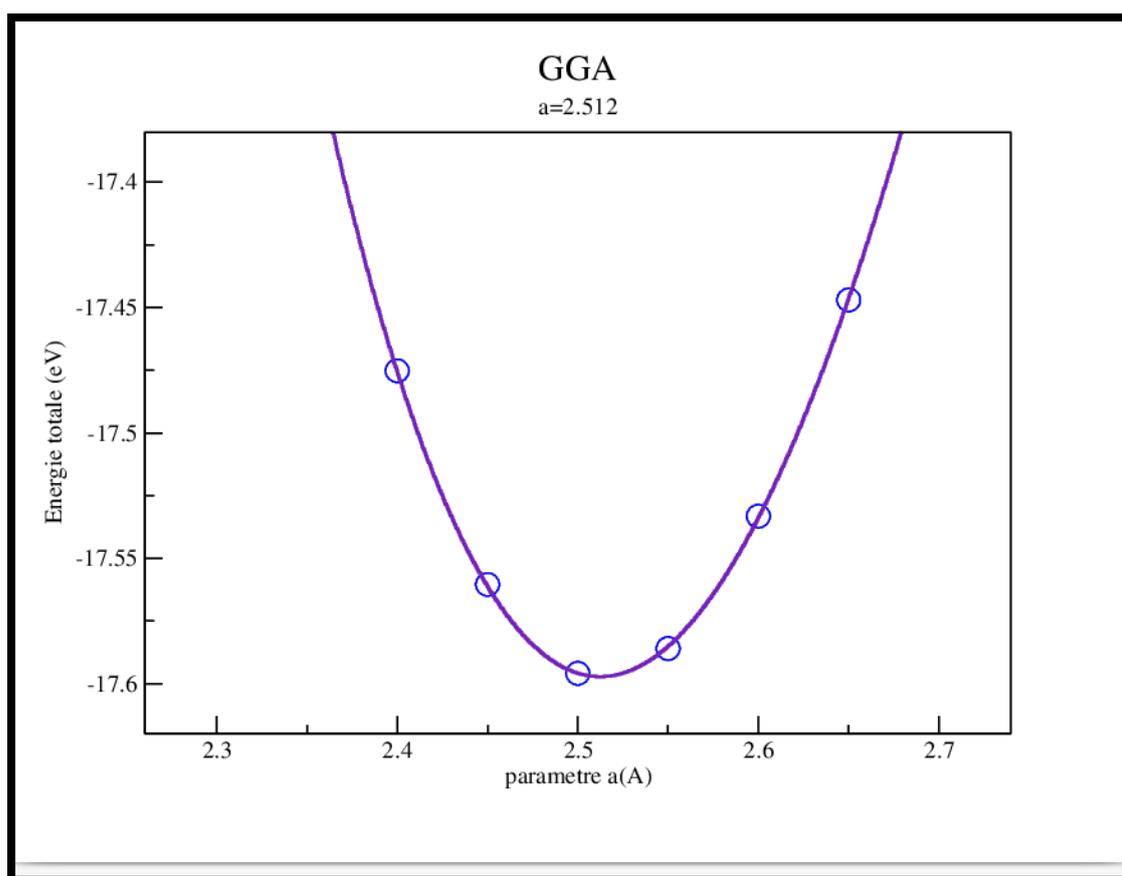


**Figure 3.5:** Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille  $a$  dans l'approximation *LDA*.

### 3.5.2 Paramètres structuraux de la *GGA*

Se basant aussi sur le principe que la *GGA* surestime les paramètres de maille comparés à ceux de l'expérience <sup>[11]</sup>, on a calculé l'énergie totale  $E$  en fonction du paramètre de maille  $a$  dans l'intervalle  $[2.40 \text{ \AA}; 2.65 \text{ \AA}]$  par pas de  $0.05 \text{ \AA}$ , tout en relaxant les positions atomiques du  $B$  et de  $N$ .

- La courbe obtenue pour la *GGA* est représentée dans la Figure (3.6).

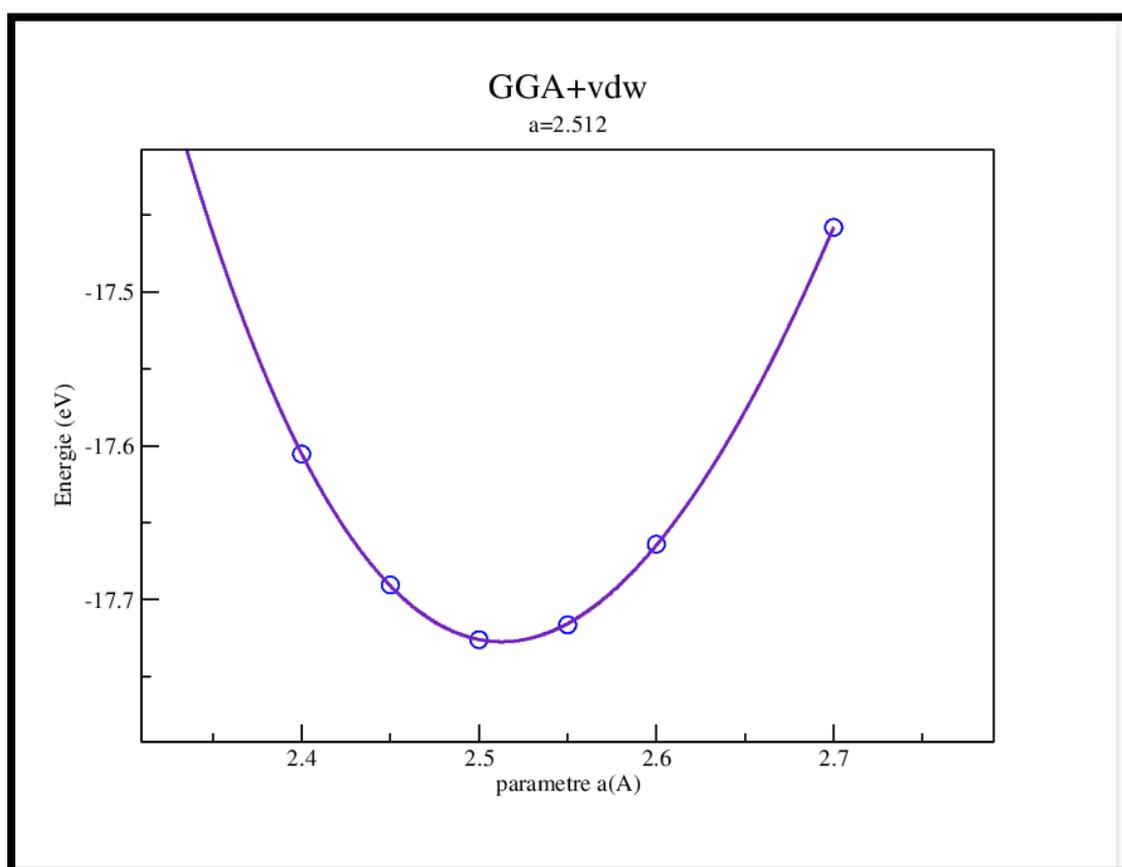


**Figure 3.6:** Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille  $a$  dans l'approximation *GGA*

### 3.5.3 Paramètres structuraux de la ( $GGA+vdW$ )

Sachant que l'interaction de van der Waals est primordiale dans la structure du  $hBN$  volume [3], on a refait les mêmes calculs pour la ( $GGA + vdW$ ) dans l'intervalle [2.40 Å; 2.70 Å].

- Les résultats obtenus pour la  $GGA + vdW$  sont représentés dans la Figure (3.7).



**Figure 3.7:** 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 (3.1) et sont comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles du h-BN bidimensionnel

**Tableau 3.1:** Comparaison entre nos paramètres de structure hBN calculés dans sa forme bidimensionnelle avec des résultats théoriques et expérimentaux et tridimensionnelle.

Paramètres de structure	LDA nos résultats	LDA Autre résultats	GGA nos résultats	GGA autre résultats	GGA+vdW nos résultats	Expérimental 2D	hBN 3D
$a$ (Å)	2.487	2.49 <sup>[9]</sup>	2.512	2.511 <sup>[10]</sup>	2.512	2.5 <sup>[2]</sup>	2.504 <sup>[2]</sup>
$d_{B,N}$ (Å)	1.43	-	1.45	1.45 <sup>[10]</sup>	1.45	1.4 <sup>[11]</sup> –1.44 <sup>[12]</sup> 1.45 <sup>[2]</sup>	1.443
$\widehat{BNB}$	120°	-	120°	120.01° <sup>[10]</sup>	120°	120° <sup>[2]</sup>	120°

- Nos résultats structuraux, sont en concordance avec les autres résultats théoriques obtenus par la *LDA* et la *GGA*.
- En comparant notre paramètre de maille calculé avec celui de l'expérience de la référence <sup>[2]</sup>, notre paramètre de maille  $a$  est sous-estimé de 0.52% dans la *LDA* et surestimé de 0.48% dans la *GGA*
- Notre résultat dans le *GGA+vdW* est le même résultat que la paramètre calculé dans la *GGA*, l'interaction de van der Waals n'a pas d'effet sur le paramètre de maille.

### 3.6 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 atome), elle se calcule par la relation <sup>[13]</sup> :

$$E_C = \frac{[E_{\text{atome libre}}(B) + E_{\text{atome libre}}(N)] - E_{\text{tot}}(hBN)}{2} \quad (3.2)$$

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

**Tableau 3.3** : Énergie de cohésion par atome du *hBN* calculée par la *LDA* et la *GGA*.

	<b>LDA Notre résultat</b>	<b>GGA Notre résultat</b>
<b>Energie Atome <i>B</i> (isolé) (eV)</b>	-0.29	-0.45
<b>Energie Atome <i>N</i> (isolé) (eV)</b>	-2.88	-3.12
<b>Energie (Atome <i>B</i> (isolé) + Atome <i>N</i> (isolé)) (eV)</b>	-3.17	-3.57
$E_{tot_{paire}}(B - N)$ (eV)	-19.23	-17.5
<b>Energie de Cohésion par atome (eV)</b>	<b>8.03</b>	<b>6.97</b>

- D'après les résultats de calcul de l'énergie de cohésion du *hBN*, le *hBN* est stable pour les deux approximations.
- On remarque que l'énergie de cohésion est maximale pour la *LDA*, en conformité avec cette approximation qui surestime les forces d'attraction comme ça été mentionné.

## Références

- [1] D. Pacilé, J. C. Meyer, Ç. Ö. Girit and A. Zettl, APP. Phys.Letters. **92**, (2008) 133107.
- [2] G.R. Bhimanapati, N.R. Glavin, J.A. Robinson, Chapter Three - 2D Boron Nitride: Synthesis and Applications, V.95 , ( 2016)101-147
- [3] K. H. Michel , B. Verberck, Phys. Rev B **83**, (2011) 115328.
- [4] G.Eric, Quelques aspects de la formation de films minces de nitrure de bore cubique obtenus par depot physique en phase vapeur assiste par faisceau d'ions, Phy. ENSAM. Cluny, (2014) 2000.
- [5] N. Wang ,G. Yang ,H. Wang ,C. Yan, R. Sun ,C. Wong, A universal method for large-yield and high-concentration exfoliation of two dimensional hexagonal boron nitride nanosheets, Mat. Today,(2018).
- [6] G.R. Bhimanapati, N.R. Glavin, J.A. Robinson, chapter three.2D Boron Nitride: Synthesis and Applications, Semiconductors and Semimetals, Volume 95,(2016) 0080-8784.
- [7] J.Hadid, Croissance de BN hexagonal par épitaxie par jets moléculaires sur nickel. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Univ.Lille, (2021).
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, (1944) 244.
- [9] B. Sachsm, T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, Adhesion and electronic structure of graphene on hexagonal boron nitride substrates, PHYS .REV B 84, (2011) 195414
- [10] A.M. Satawara, G.A. Shaik, S.K. Gupta , P.N. Gajjar, Structural, electronic and optical properties of hexagonal boron-nitride(h-BN) monolayer: An Ab-initio study, Mat. Today,(2020)7853-2214
- [11] N. Alem ,R.Erni ,C. Kisielowski ,M. D. Rossell<sup>3</sup>,W.Gannett and A. Zettl, Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy Phys. Rev. **B80** , (2009)155425.

- [12] A.Pakdela, C. Zhia, Y. Bandoa, and D.Golberga,Low-dimensional boron nitride nanomaterial, Mat.Today ,(2012)256
- [13] M. T. Yin and Marvin L. Cohen ,Phys. Rev. B 26 (1982) 5668.

# **Chapitre 4**

## **Propriétés électroniques**

électroniques  
propriétés

### 4.1 Introduction

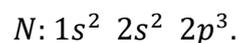
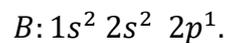
Les matériaux solides sont classés électroniquement selon trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

Dans ce chapitre, on déterminera la nature électronique de notre matériau où on calculera 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 bore et de l'azote, dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*). Les paramètres de maille utilisés dans les calculs sont ceux calculés dans le chapitre précédent et présentés dans le tableau (4.1).

**Tableau 4.1** : Les paramètres de maille  $a$  du hBN utilisés dans les calculs des propriétés électroniques.

paramètres	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>GGA + vdW</i>
$a$ (Å)	<b>2.48</b>	<b>2.51</b>	<b>2.51</b>

Le numéro atomique du bore est 5 et celui de l'azote est 7, leurs configurations électroniques sont donc :

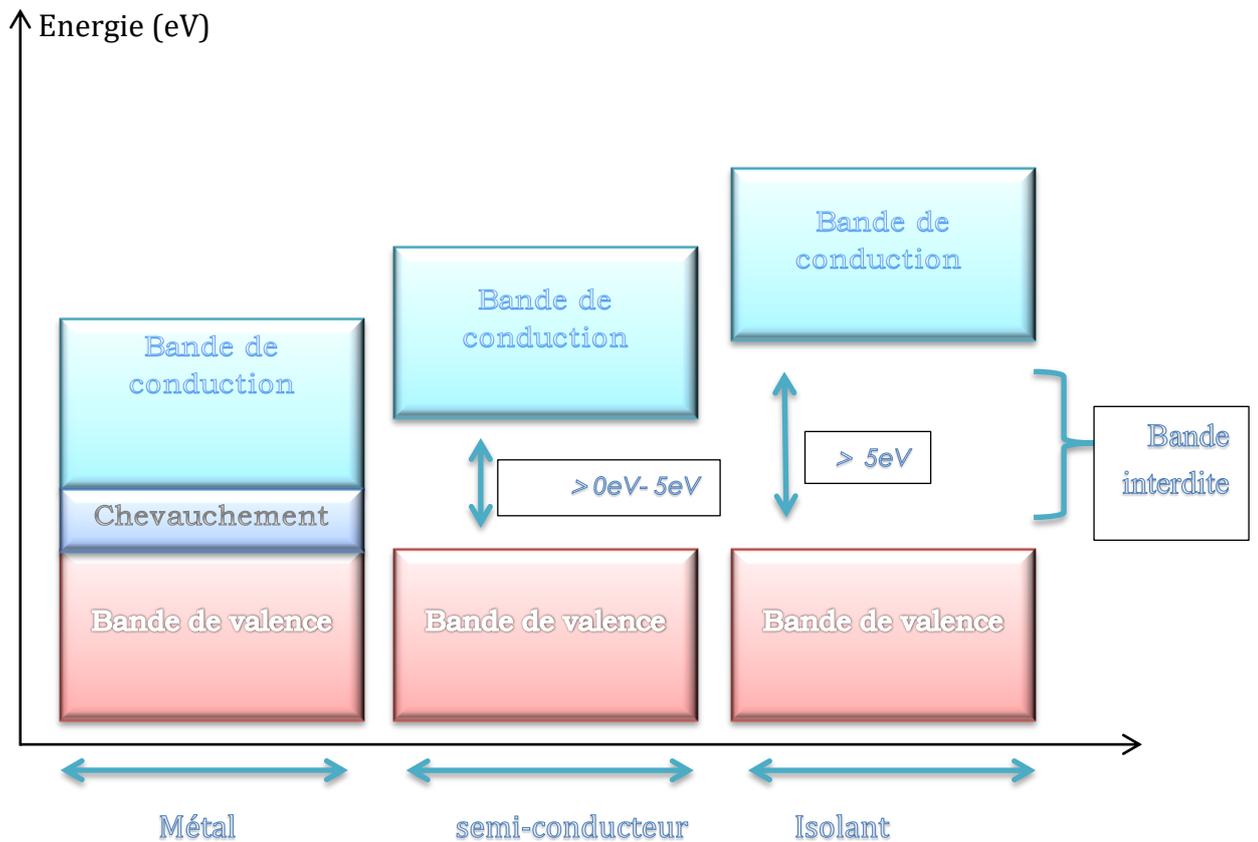


Dans nos calculs, on a traité les états  $2s$  et  $2p$  de l'atome  $B$  et les états  $2s$  et  $2p$  de l'atome  $N$  comme électrons de valence soit 3 électrons pour le  $B$  et 5 électrons pour le  $N$ . La maille primitive du  $BN$  contient un atome de  $B$  et un atome de  $N$ , le nombre des électrons de valence est alors de 8 électrons. Comme on n'a pas pris en compte dans nos calculs le nombre de spin de l'électron, les électrons de valence seront donc répartis sur 4 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  $T = 0 K$ . L'énergie de coupure est de  $520 eV$ . Le nombre de points  $k$  a été fixé à  $18 \times 18 \times 1$ .

## 4.2 Bandes d'énergie

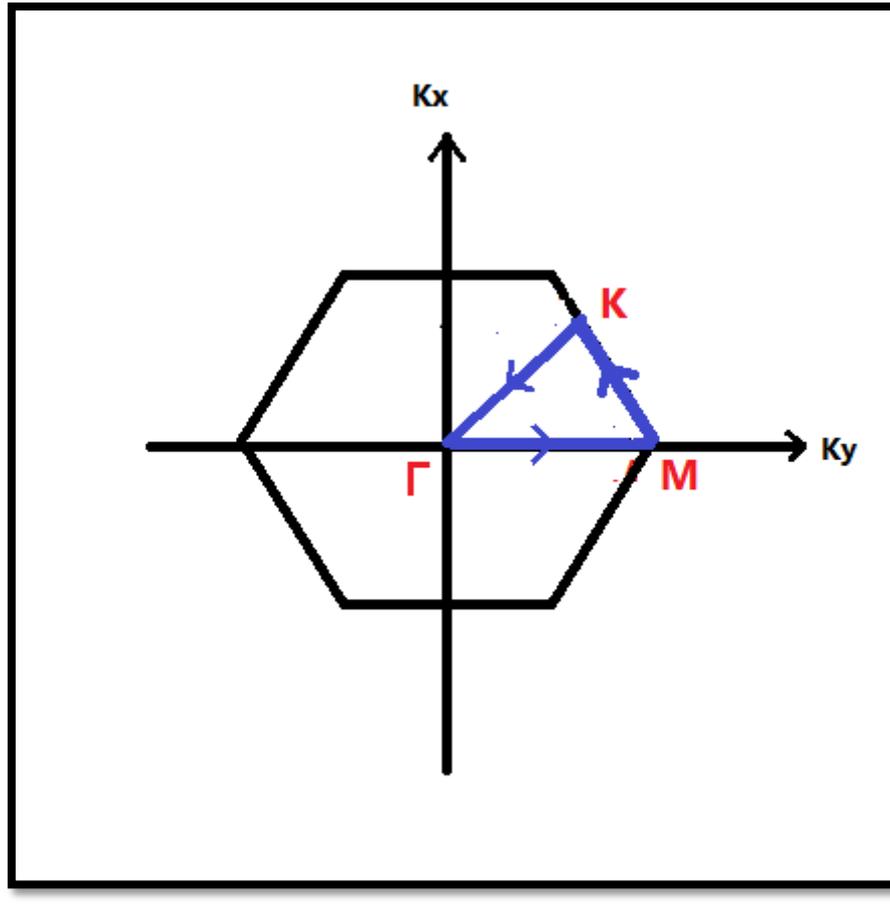
Dans le solide, les états énergétiques occupés et inoccupés des électrons forment dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque des bandes d'énergie. Le modèle des bandes a permis d'expliquer la plupart de propriétés électroniques des solides. Les deux principales bandes sont la bande de valence (BV) (qui contient les états électroniques énergétiques occupés) et la bande de conduction (BC) (qui contient les états électroniques énergétiques inoccupés). Les deux bandes peuvent se chevaucher, c'est le cas des métaux. Ils peuvent être séparés par une bande interdite, c'est le cas des semi-conducteurs et des isolants. Si la largeur de cette bande interdite est dans l'intervalle  $[0 eV, 5eV]$ , le matériau est un semi-conducteur. Si cette largeur est supérieure à  $5 eV$  le matériau est un isolant <sup>[1]</sup>. Cette classification électronique est schématisée dans la Figure (4.1).



**Figure 4.1** : 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 dans un réseau cristallin est défini par un couple de paramètres  $(k; n)$ :  $k$  un vecteur d'état appartenant à la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin (BZ) et  $n$  représentant le numéro de la bande (occupée ou inoccupée). Un état énergétique peut contenir au maximum 2 électrons de spin opposés. Si le spin de l'électron est pris en considération, deux électrons ne peuvent pas avoir le même couple  $(k; n)$ .

Pour notre structure (2D) hexagonale (Figure 4.2) dans l'espace réel, la forme de la première zone de Brillouin est aussi hexagonale. Les principaux points de haute symétrie de cette zone sont représentés dans la Figure (4.2) et leurs coordonnées sont représentées dans le Tableau (4.2).



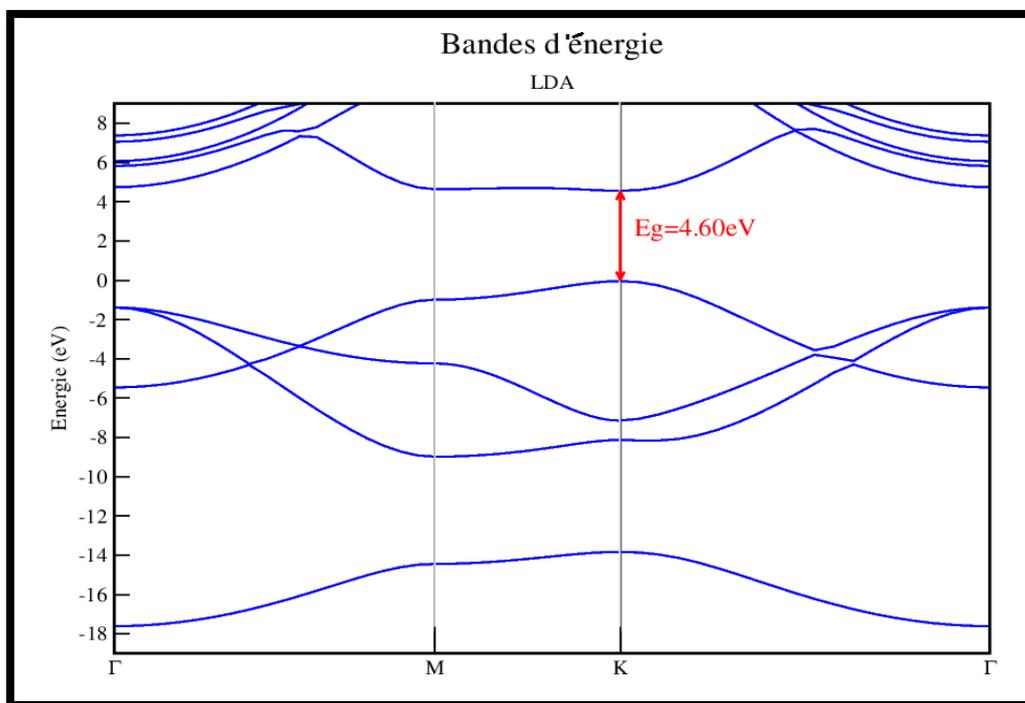
**Figure 4.2 :** Première zone de Brillouin de la structure hexagonale du hBN(2D)

**Tableau 4.2 :** Coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin

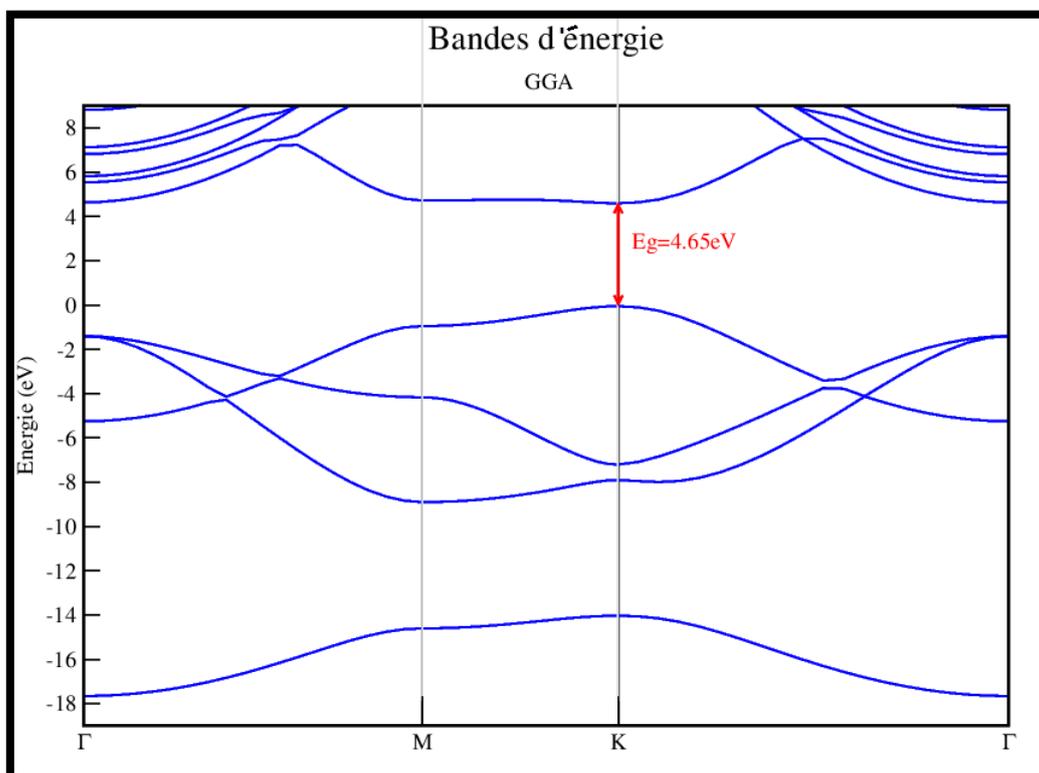
Symbole	Coordonnées
$\Gamma$	(0; 0; 0)
M	(0.5; 0; 0)
K	(1/3; 1/3; 0)

Les structures des bandes d'énergie ont été calculées suivant les principales directions  $\Gamma M, MK$  et  $K\Gamma$  de BZ dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

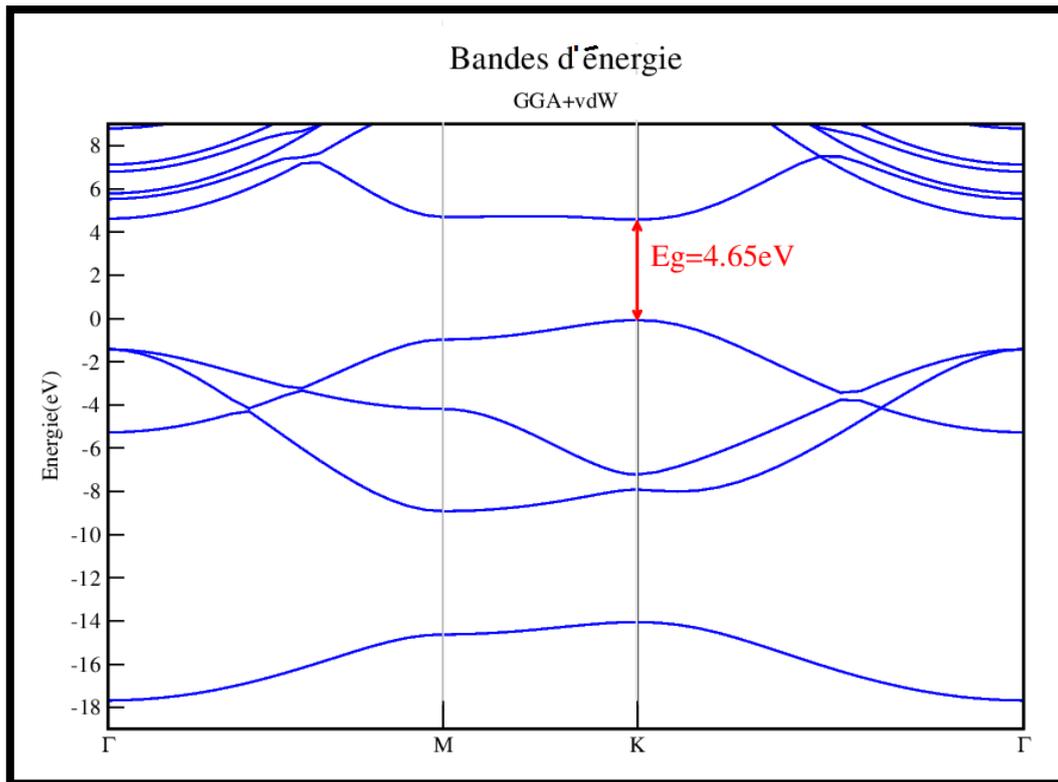
Les résultats des calculs de la BND pour la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*), obtenus dans l'intervalle d'énergie entre  $-20\text{ eV}$  et  $8\text{ eV}$ , sont schématisés dans les Figures (4.3), (4.4) et (4.5) respectivement.



**Figure 4.3 :** Structure de bandes d'énergie du *hBN* calculée par la *LDA*.



**Figure 4.4 :** Structure de bandes d'énergie du *hBN* calculée par la *GGA*.



**Figure 4.5 :** Structure de bandes d'énergie du *hBN* calculée par la (*GGA + vdW*).

La structure de bande obtenue pour chaque approximation montre que le *hBN* dans sa forme (*2D*) est un semi-conducteur à gap direct au point K, à la différence de sa forme (*3D*) qui présente un gap indirect de 5.95 eV [3]. Nous remarquons aussi que l'allure de la BND est presque similaire pour les trois approximations.

La valeur des gaps directs, calculées pour notre structure *2D* sont 4.60 eV, 4.65 eV et 4.65 eV pour les 3 approximations LDA, GGA et (*GGA + vdW*) respectivement. Ces gaps sont représentés dans le Tableau (4.3) et comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux. Nous remarquons que le type du gap direct et sa valeur pour notre structure *2D* sont en concordance avec d'autres résultats théoriques [4, 5]. Les valeurs théoriques des gaps obtenus pour les trois approximations sont inférieures au gap expérimental [6], à cause de la défaillance de la DFT à toujours sous-estimer le gap.

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 [7].

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 (4.3).

**Tableau 4.3:** Comparaison de nos gaps calculés avec des valeurs expérimentales.

	<i>LDA</i> (nos résultats)	<i>GGA</i> (nos résultats)	<i>GGA + vdW</i> (nos résultats)	<i>LDA</i> (autre résultats)	<i>GGA</i> (autre résultats)	hBN 2D expérimental
Gap (eV)	4.60 (d)	4.65(d)	4.65 (d)	4.62 [4] (d)	4.64 [5] (d)	~ 6 [6]. (direct)

**Tableau 4.4:** Valeurs des gaps directs aux principaux points de haute symétrie pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*).

	<b><i>LDA</i></b>	<b><i>GGA</i></b>	<b>(<i>GGA + vdW</i>)</b>
$M_c - M_v$ (eV)	5.62	5.67	5.67
$\Gamma_c - \Gamma_v$ (eV)	6.12	6.03	6.03
$K_c - K_v$ (eV)	4.60	4.65	4.65

## 4.3 Densités d'état électronique

### 4.3.1 Densité d'état totale

Les résultats de la TDOS calculées pour la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*), sont représentés dans les Figures (4.6), (4.7) et (4.8) respectivement.

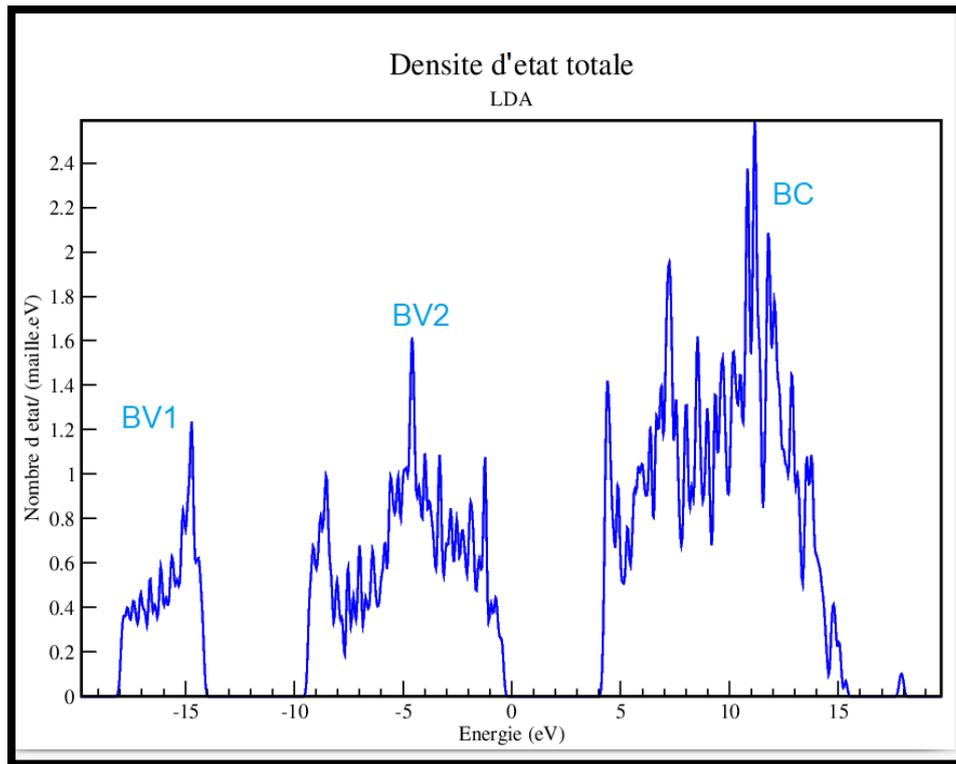


Figure 4.6 : Densité d'état totale calculée par la LDA

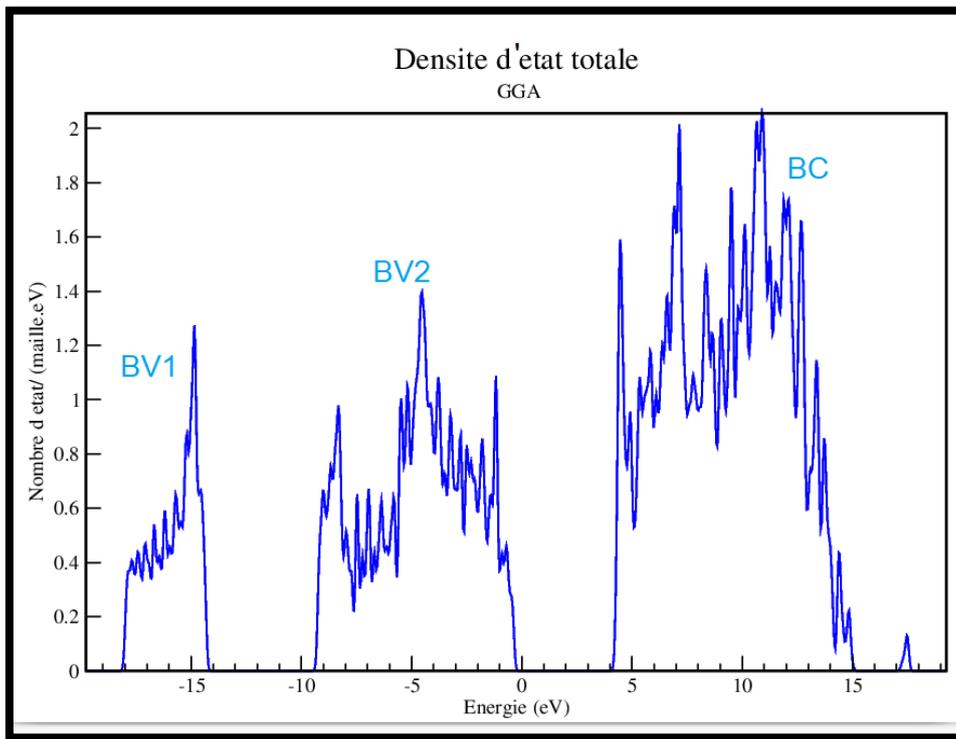
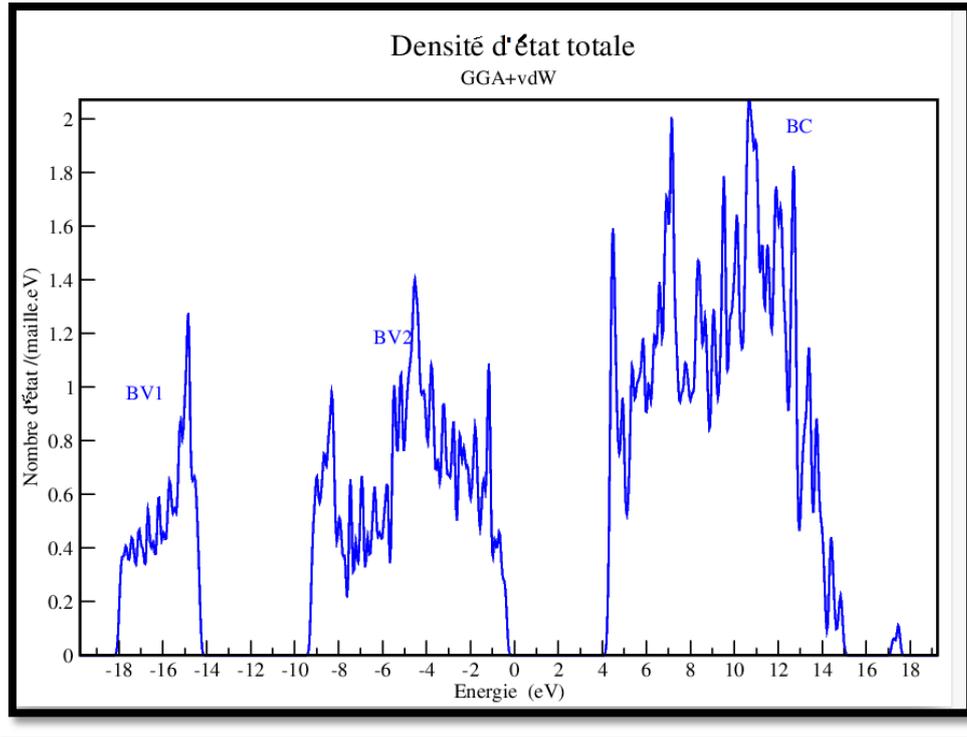


Figure 4.7 : Densité d'état totale calculée par la GGA



**Figure 4.8 :** 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  $hBN$ .

La  $BV$  est composée de deux sous-bandes:  $BV1$  la plus profonde située entre  $-19 eV$  et  $-14 eV$ , et  $BV2$  située au-dessous du niveau de Fermi entre  $-10 eV$  et  $0 eV$ . Les largeurs de  $BV$ ,  $BV1$  et  $BV2$  sont reportées dans le tableau (4.3).

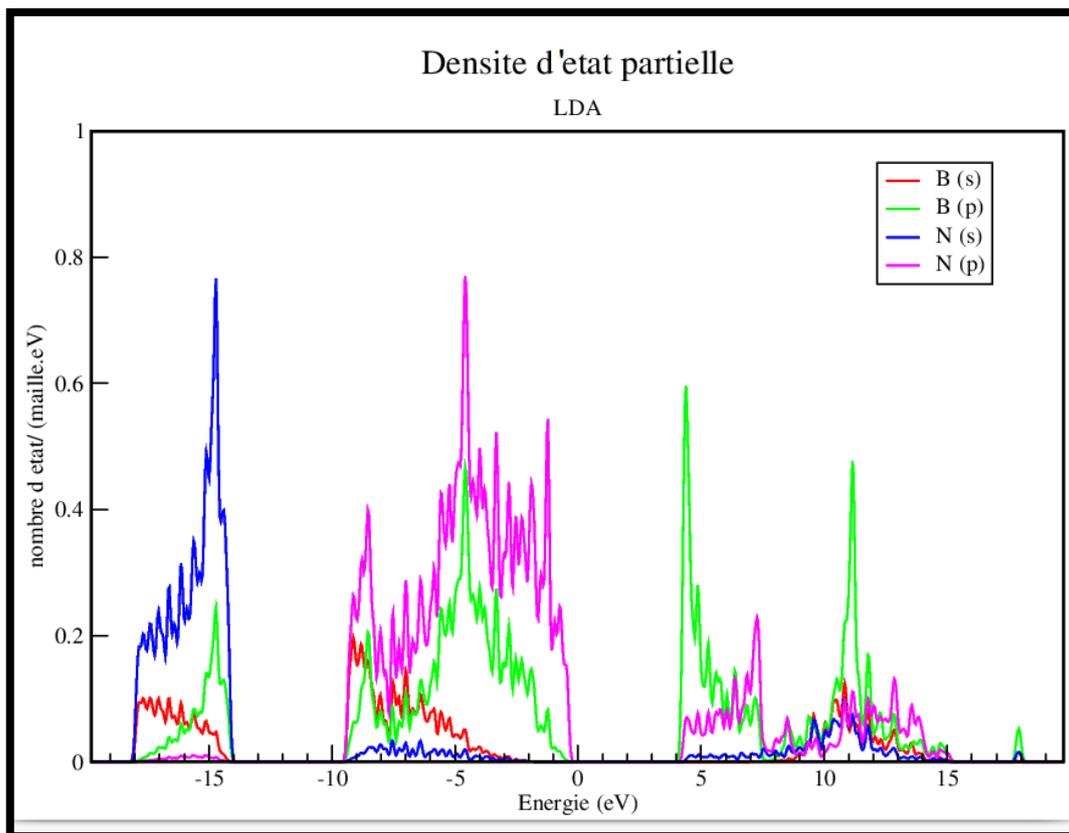
**Tableau 4.5 :** Largeurs de la bande de valence  $BV$  et des sous bandes de valence  $BV1$  et  $BV2$  calculées par la  $LDA$ , la  $GGA$ , la ( $GGA + vdW$ ) du  $hBN$  2D .

	$BV (eV)$	$BV1 (eV)$	$BV2 (eV)$
$LDA$	17.96	4.04	9.35
$GGA$	17.9	3.9	9.23
( $GGA + vdW$ )	17.9	3.9	9.42

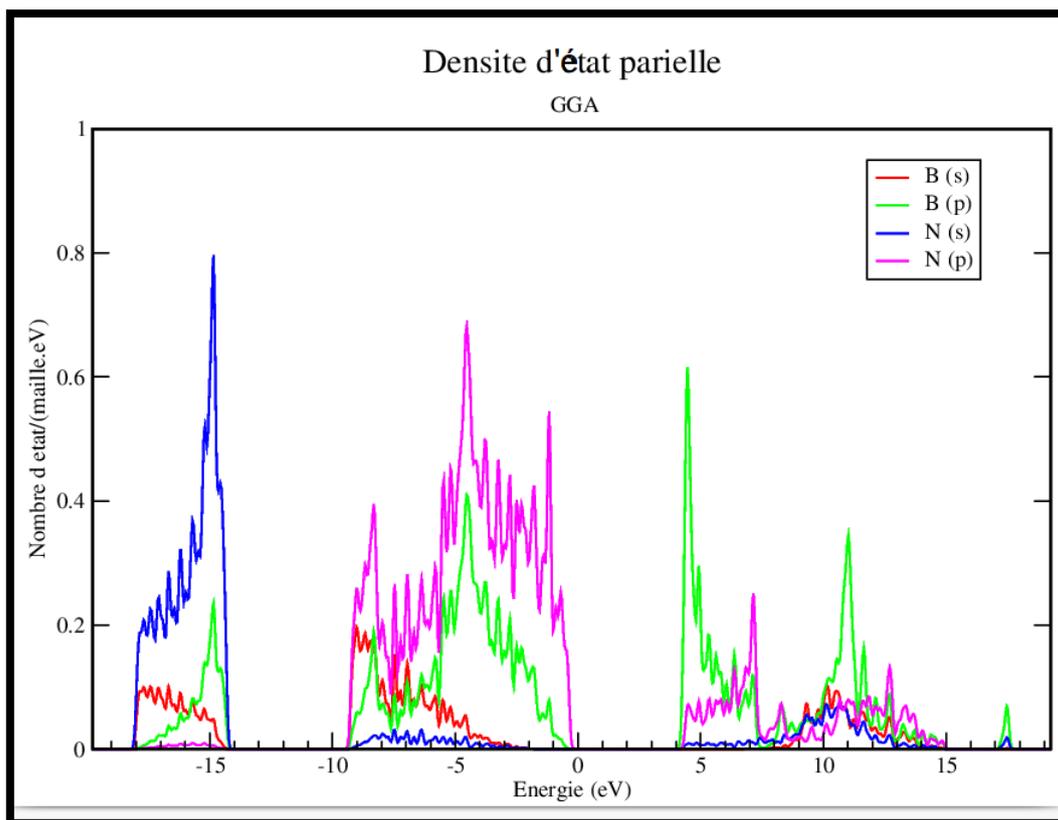
### 4.3.2 Densités d'état partielles

On a calculé les densités d'état partielles PDOS des électrons de valence du bore et de l'azote pour connaître les contributions électroniques de ces deux atomes dans les états énergétiques des bandes de valence et de conduction.

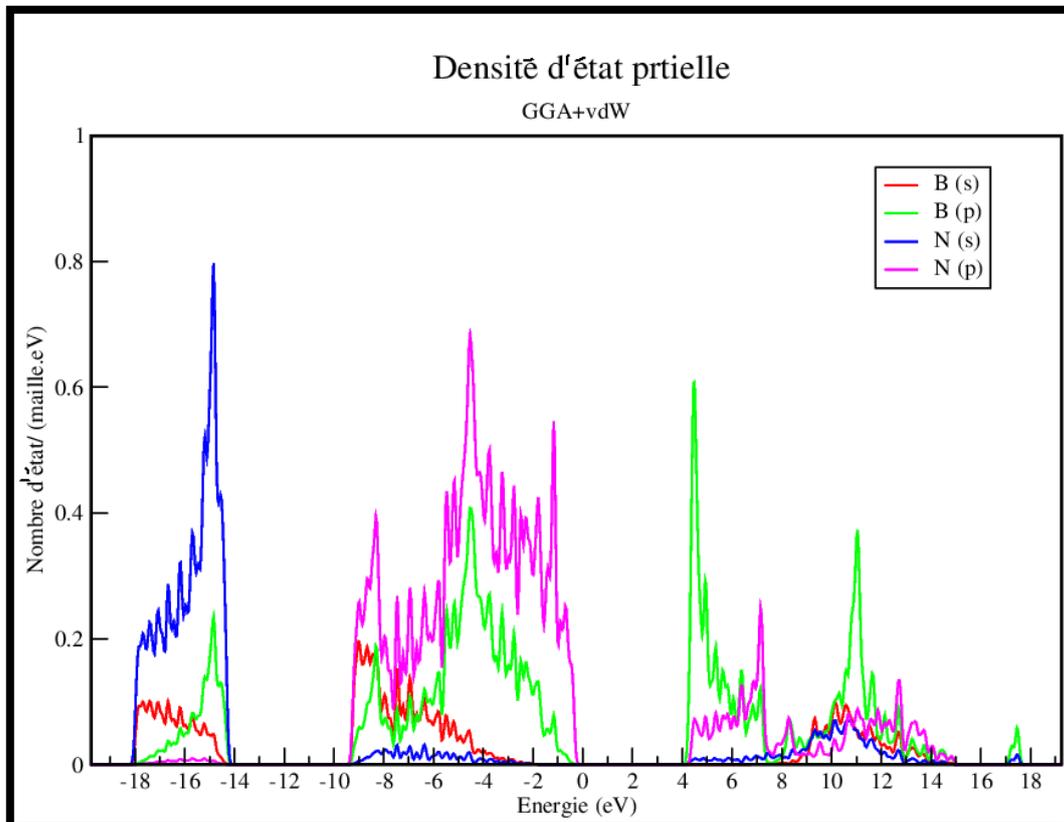
Les résultats du PDOS calculés par la *LDA*, la *GGA* et la (*GGA + vdW*) sont représentés dans les Figures (4.9), (4.10) et (4.11) respectivement.



**Figure 4.9 :** Densités partielles calculées par la *LDA*.



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



**Figure 4.11** : Densités partielles calculées par la *GGA + vdW*.

On remarque que :

- La sous bande BV1 est dominée essentiellement par les états  $N - 2s$ . Les états  $B - 2s$  et  $B - 2p$  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  $N - 2p$ . Les états  $B - 2p$  sont hybridés avec les états  $N - 2p$  mais avec une contribution inférieure. Cette contribution majeure des états  $N - 2p$  provient de la configuration électronique de l'azote dans laquelle l'orbitale  $N - 2p$  est presque entièrement occupée comparé à l'orbitale  $B - 2p$ .
- La sous bande BV2, dans sa partie inférieure est dominée par les états  $N - 2p$  hybridés avec les états  $B - 2s$  et  $B - 2p$ .
- La bande de conduction est dominée principalement par les états  $B - 2p$  hybridés avec les états  $N - 2p$ .

## Référence

- [1] D. C. Jiles, Introduction to the Electronic Properties of Materials, tec & engi. 2nd Edition, (2001).
- [2] F. Benhadjouja, Etude des statistiques de l'exposant de Lyapunov dans les systèmes unidimensionnels désordonnés, (2017).
- [3] G. Cassabois, P. Valvin, P. and B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nat. Photon.* **10**, (2016) 262–266.
- [4] H. Yang, X. Wang, X.Z. Li, The exciton-polariton properties of hexagonal BN based microcavity and their potential applications in BEC and superconductivity, [cond-mat.mtrl-sci] ,(2021)
- [5] P. Liu, H. Tian, W. Windl, G. Gu, G. Duscher, Y. Wu, M. Zhao, J. Guo, B. Xu, L. Liu, Direct imaging of the nitrogen-rich edge in monolayer hexagonal boron nitride and its band structure tuning *Nanoscale*(11), (2019) 20676.
- [6] L. Schue, X. Marie, T. Greber, A. Loiseau, J. Barjon, J. P. Hermier, S. Berciaud,  
  
« propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation  $sp^2$  : des cristaux massifs aux feuillets atomiques », Univ paris saclay, (2017)
- [7] M. Fernandez, Auto-assemblage de nanoparticules métalliques et semi-conductrices dirigé par reconnaissance entre protéines artificielles, (2019).
- [8] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. kanda. Direct-band gap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal *Nature Materials* 3 , (2004) 404-409.

# **Chapitre 5**

## **Propriétés optiques**

### 5.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, on présente les résultats de calcul des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal hBN dans sa forme 2D. On calculera les trois principales grandeurs optiques : son absorbance, sa réflectance et sa transmittance dans les approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*) dans l'intervalle énergétique [0 eV ; 20 eV] du photon incident.

### 5.2 Principales grandeurs optiques

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

Une partie  $I_r$  de l'intensité incidente  $I_0$  de ce faisceau sera réfléchi, une autre partie  $I_a$  sera absorbée, le reste  $I_t$  sera transmis (Figure 5.1).

Par définition :

- La réflectance  $R$  :

$$R = \frac{I_r}{I_0} . \quad (5.1)$$

- L'absorbance  $A$  :

$$A = \frac{I_a}{I_0} . \quad (5.2)$$

- La transmittance  $T$  :

$$T = \frac{I_t}{I_0} . \quad (5.3)$$

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].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (5.4)$$

- $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.
- La fonction  $\varepsilon(\omega)$  représente la réponse optique d'un matériau à une radiation électromagnétique de fréquence  $\omega$  [2,3]

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] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2}\right) \int d^3\mathbf{k} \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle|^2 f(\mathbf{kn}) \times (1 - f(\mathbf{kn}')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (5.5)$$

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

$f(\mathbf{kn})$  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] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d(\omega') \quad (5.6)$$

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

$$M = \lim_{a \rightarrow 0} \left( \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{-\infty}^{\omega-1} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right) \quad (5.7)$$

$\varepsilon_1(\omega)$  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 :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5.8)$$

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

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5.9)$$

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

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \cdot \varepsilon_2(\omega)}{c \cdot n(\omega)} \quad (5.10)$$

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

$$A(\omega) = 1 - \exp(-\alpha(\omega) \cdot d) \quad (5.11)$$

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

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.12)$$

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

$$T(\omega) = 1 - (R(\omega) + A(\omega)) \quad (5.13)$$

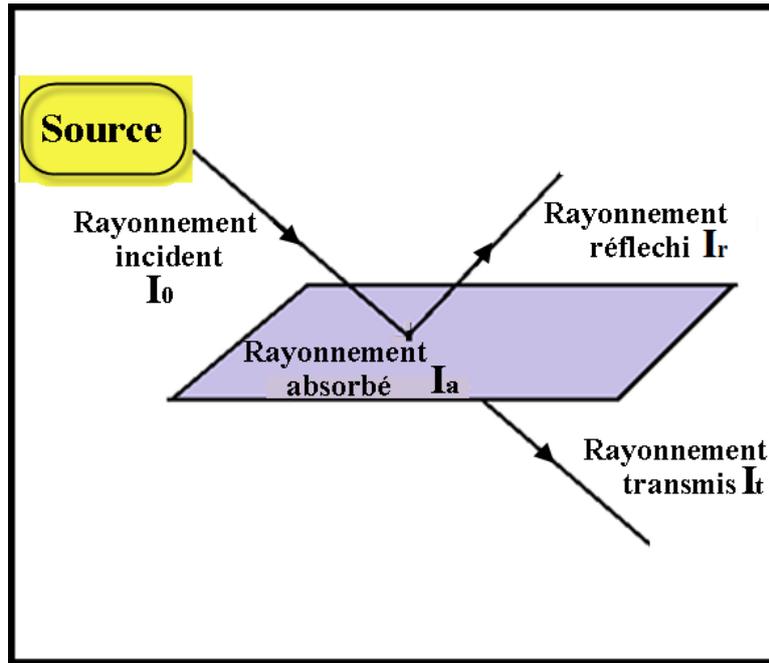


Figure 5.1 : Absorption, réflexion et transmission d'un faisceau lumineux incident sur un matériau d'épaisseur atomique.

Tableau 5.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique <sup>[10]</sup>.

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 um	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  $T(\omega)$ .

### 5.3 L'absorbance $A(\omega)$ , la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$

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 (5.10), (5.11), (5.12) et (5.13). Les résultats des calculs sont représentés sur la Figure (5.3).

Le seuil d'absorption optique de la monocouche du BN représente la valeur du gap direct de notre matériau 4.60 eV pour la LDA et 4.65 eV pour la GGA et la (GGA+vdW). Les 3 valeurs appartiennent au spectre ultra-violet selon le Tableau 5.1 [10]. À partir de ce seuil d'absorption, le spectre d'absorption se compose de deux bandes bien distinctes appartenant au spectre UV et Extra ultra-violet (EUV). L'absorbance dans la deuxième bande est plus importante que dans la première bande. Ce spectre présente deux pics, le premier de maximum 2.10% d'énergie 5.67 eV et le deuxième pic de maximum 3.41% d'énergie 13.93 eV pour la LDA. Pour la GGA, un pic de maximum 2.08 % d'énergie 5.79 eV et le deuxième pic de maximum 3.39% d'énergie 13.88 eV. Pour la (GGA+ vdW) un pic de maximum 2.08% d'énergie 5.79 eV et le deuxième pic de maximum 3.39% d'énergie 13.88 eV pour la (GGA + vdW). Le premier pic est principalement dû aux transitions directes aux points  $\Gamma$  et M selon les valeurs des gaps directs présentés dans le Tableau (4.4) du chapitre précédent. Pour ce pic, les électrons du haut de la sous bande  $BV_2$  se déplacent vers la bande de conduction par des transitions directes principalement des points M et  $\Gamma$ . Pour le deuxième pic, ce sont les électrons de  $BV_1$  qui sont excités vers la bande de conduction.

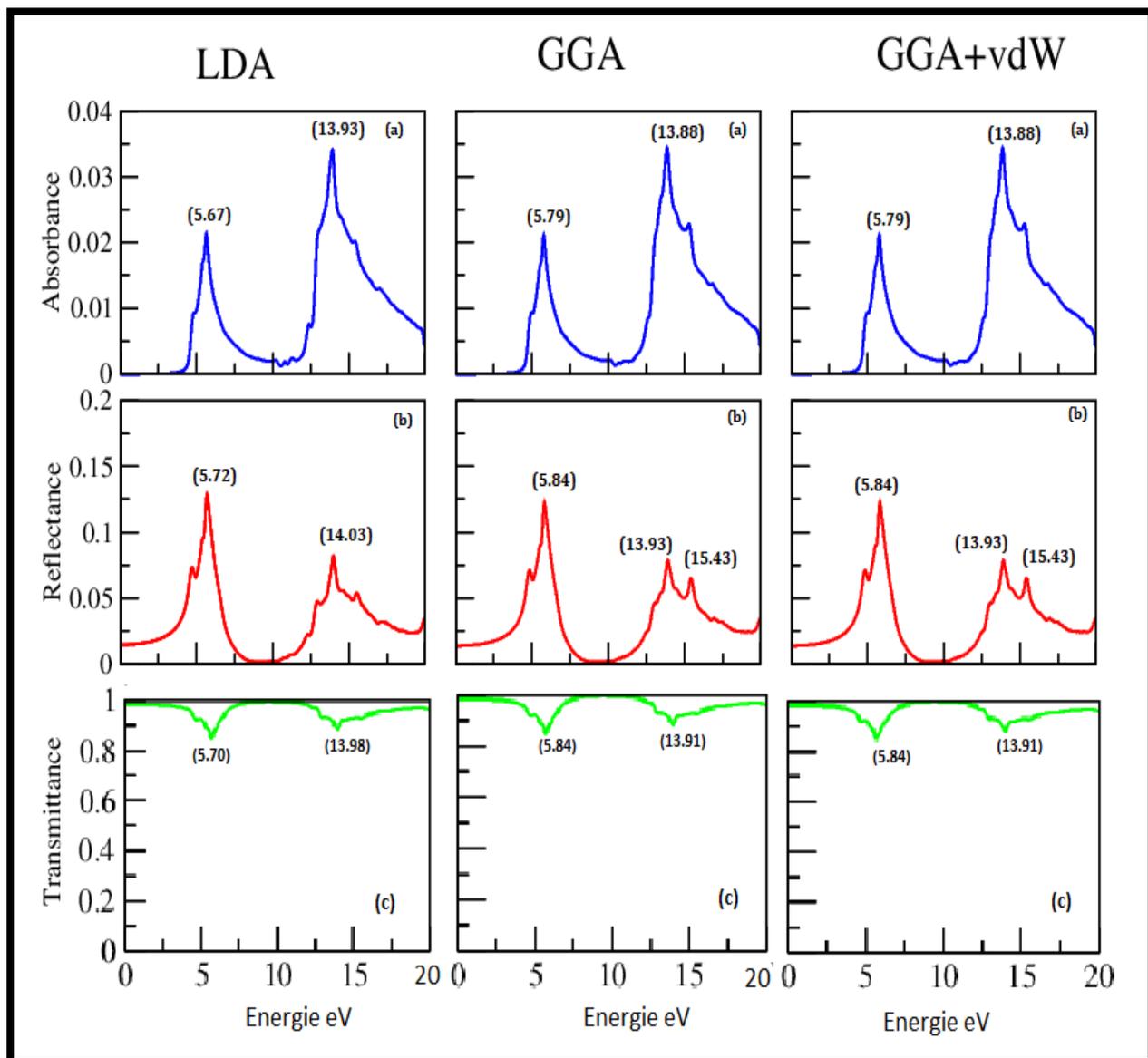
On remarque que pour notre matériau, la réflectance est plus importante que l'absorbance, car elle varie jusqu'à une valeur maximale de 12.73% au pic énergétique 5.72 eV et de 8.09% à l'énergie photonique 14.03 eV pour la LDA,

12.14% au pic énergétique 5.84 eV et 7.73% d'énergie 13.92 eV et 6.42% d'énergie 15.43 eV pour la *GGA*, 12.14% au pic énergétique 5.84 eV et 7.73% d'énergie 13.92 eV et 6.42% d'énergie 15.43 eV pour la (*GGA + vdW*). Cette réflectance est plus importante dans le domaine UV que dans EUV <sup>[10]</sup>.

D'après le spectre de transmittance, on remarque que notre matériau est transparent dans les intervalles énergétiques [8.17 eV, 11.24 eV], [8.07 eV, 11.46 eV] et [8.07 eV, 11.46 eV] dans les approximations LDA, GGA et (*GGA + vdW*) respectivement.

Pour les trois approximations *LDA*, *GGA* et (*GGA + vdW*), l'absorbance et la réflectance présentent des sous-pics dans le domaine ultra-violet et domaine EUV.

- Les valeurs très petites de l'absorbance confirment que notre matériau n'est pas un bon candidat pour des applications photovoltaïques.
- 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.



**Figure 5.3:** Courbes de l'absorbance  $A(\omega)$ , de la réflectance  $R(\omega)$  et de la transmittance  $T(\omega)$  nitrure de bore hexagonal (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, 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] National Aeronautics and Space Administration (NASA).

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure de bore hexagonal (hBN) dans sa forme bidimensionnelle.

Pour les propriétés structurales, on a confirmé sa structure hexagonale en calculant le paramètre de maille  $a$  qui représente les distances des liaisons  $B-N$  et l'angle  $\widehat{BNB}$ . Pour le paramètre de maille  $a$ , on a trouvé les valeurs 2.48 Å, 2.51 Å et 2.51 Å pour la LDA, la GGA et la (GGA+vdW) respectivement. Ces valeurs sont en concordance avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. L'angle  $\widehat{BNB}$  est de 120° pour les trois approximations.

Pour les propriétés électroniques, les résultats des calculs obtenus confirment que hBN dans sa forme (2D) est un semi-conducteur à large gap direct à la différence de sa forme (3D) qui présente un gap indirect. Les valeurs des gaps directs calculées pour notre structure 2D sont 4.60 eV, 4.65 eV et 4.65 eV pour les approximations LDA, GGA et (GGA+vdW) respectivement. Ces valeurs 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. Notons que la valeur et le type du gap direct de notre structure 2D sont en concordance avec d'autres résultats expérimentaux.

Dans les propriétés optiques, on a trouvé que le spectre d'absorption optique de notre matériau appartient au spectre ultra-violet (UV) 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 est un bon candidat pour les dispositifs optiques, tels que les filtres

optiques pour les fréquences de réflectance optiques maximales. Notre matériau est transparent dans les intervalles énergétiques [8.17 eV, 11.24 eV ], [ 8.07 eV , 11.46 eV ] et [ 8.07 eV , 11.46 eV ] dans les approximations LDA, GGA et (GGA + vdW) respectivement .