

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de 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 :

ZIAYA Imane

Propriétés structurales, électroniques et optiques des
monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO .

Sous la Direction de :

Dr. BAKHTATOU Ali

Juin 2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

مَنْ صَنَعَ إِلَيْكُمْ مَعْرُوفًا فَكَافُوهُ، فَإِنْ لَمْ تَجِدُوا مَا تُكَافِوهُ فَادْعُوا لَهُ حَتَّى تَرَوْا أَنَّكُمْ قَدْ كَافَأْتُمُوهُ

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde admiration à feu le **Professeur BENNECER Badis**, qui nous a récemment quitté.*

Durant mon parcours universitaire, son enseignement d'une qualité exceptionnelle et son humanité rare ont marqué de manière indélébile mon parcours universitaire et personnel. Chacun de ses cours était bien plus qu'une transmission de savoir : une invitation à cultiver la curiosité intellectuelle, à repousser mes limites et à embrasser l'exigence de l'excellence.

Sa bienveillance inébranlable, ses conseils avisés et son écoute attentive ont été des boussoles précieuses dans mes moments de doute. Il incarnait cette rare alchimie entre rigueur académique et chaleur humaine, faisant de chaque interaction une source d'inspiration.

Je lui suis infiniment reconnaissante pour l'héritage intellectuel et moral qu'il m'a légué, et qui continuera de guider mes pas bien au-delà.

Puisse Dieu accueillir son âme généreuse dans la paix éternelle de son paradis, et faire rayonner son œuvre à travers celles et ceux qu'il a formé.

Ziaya Imane

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir donné la force, la sagesse et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce travail. Sans sa bénédiction, je n'aurais pu mener à bien cette recherche.

Je dédie ce mémoire à mes parents ♡.

À mon très cher père **Amar**, pour son soutien indéfectible, ses précieux conseils et son engagement sans relâche pour mon bien-être et ma réussite. Papa, tu m'as toujours montré l'importance du travail acharné, de la discipline et de l'honnêteté. Grâce à toi, j'ai appris la valeur de l'effort et de la persévérance. Ce mémoire est une part de toi, et je te remercie pour tout ce que tu m'as offert.

À ma très chère mère **Nora**, dont l'amour inconditionnel, le soutien constant et les sacrifices m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Grâce à sa sagesse, sa tendresse et son encouragement sans faille, j'ai pu traverser les épreuves de cette aventure académique. Maman, ta force et ton dévouement ont toujours été mes sources de motivation. Cette réussite est en grande partie la tienne.

À mon cher frère **Aymen** qui m'a toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

À ma sœur **Israa**, pour ta présence constante, tes encouragements. Ta sagesse et ta bienveillance m'ont été d'une grande aide, et tu as toujours su me guider quand j'avais besoin de conseils. Merci d'être une sœur et une amie fidèle.

À ma petite sœur **Ines**, ce mémoire est aussi une dédicace à toi, mon trésor. Ta joie de vivre, ton innocence et ta lumière apportent une douceur incomparable à ma vie. Tu es une source d'inspiration et de bonheur dans les moments les plus difficiles, et ce travail est un reflet de notre complicité et de l'amour que j'ai pour toi. Que ce mémoire soit aussi le symbole de l'amour et de l'admiration que je ressens pour toi.

Ziaya Imane

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des matériaux (L2PM) de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon encadreur **Dr. BAKHTATOU Ali**, pour son aide et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Sa rigueur scientifique, son expertise et sa disponibilité totale m'ont permis de mener cette recherche dans les meilleures conditions. Je suis profondément reconnaissante de l'opportunité qu'il m'a donnée de travailler sous sa direction. Merci énormément.

Mes sincères gratitude s'adressent au **Pr. ZANAT Kamel**, pour son aide précieuse, ses conseils éclairés et ses explications qui ont enrichi mon parcours académique. Sa disponibilité et sa patience à répondre à mes questions ont été extrêmement bénéfiques.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Dr. KALARASSE Fateh**, pour les précieux conseils et les astuces techniques qu'il m'a offerts sur les différentes installations.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des professeurs du département des sciences de la matière pour leur transmission pédagogique exigeante. Leur expertise disciplinaire et leur passion communicative pour la science ont été des piliers essentiels, tant pour la réalisation de ce travail que pour l'épanouissement académique et intellectuel.

Je remercie chaleureusement ma famille. Leur soutien indéfectible et leur bienveillance ont été essentiels tout au long de ce parcours exigeant. Leurs encouragements m'ont donné la force de surmonter les doutes et de persévérer, ce qui a rendu ce travail possible.

Aussi, j'exprime ma gratitude à mes collègues de la promotion exceptionnelle de 2025 : *Chayma, Bouchra, Sana, Yousra* et *Chaima* pour les sympathiques et les agréables moments qu'on a passé ensemble.

J'adresse mes vifs remerciements à ma collègue *EL. Meriem* pour la qualité de nos discussions et nos échanges fructueux depuis le début du parcours universitaire.

Et enfin, j'adresse aussi mes sincères remerciements à B. Meryem.

Ziaya Imane

Résumé

Ce mémoire de master analyse les propriétés structurales, électroniques et optiques des monocouches de GeS_2 , GeO_2 et de la structure Janus GeSO dans leur forme cristalline trigonale. Les calculs, effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le code VASP, utilisent les approximations GGA-PBE et HSE06 pour le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi que la méthode DFT-D2 pour prendre en compte les interactions de van der Waals.

Après avoir déterminé les paramètres structuraux, la stabilité énergétique et mécanique des monocouches GeS_2 , GeO_2 et Janus GeSO a été confirmée. Les propriétés électroniques révèlent des comportements semi-conducteurs distincts : GeS_2 et GeO_2 possèdent des bandes interdites indirectes, tandis que le Janus GeSO présente une bande interdite directe, favorisant son utilisation dans les applications optoélectroniques. L'asymétrie structurale du Janus GeSO génère un dipôle électrique permanent, renforcé par une distribution orbitale spécifique entre ses faces, ce qui en fait un matériau prometteur pour l'ingénierie électronique des structures Janus 2D. Sur le plan optique, GeS_2 montre une forte absorbance dans le visible et le bas de l'UV, tandis que GeO_2 absorbe efficacement dans la partie supérieure de l'UV. Le Janus GeSO , avec une absorption polyvalente couvrant l'infrarouge, le visible et la partie médiane de l'ultraviolet, complète ces propriétés. Cette complémentarité spectrale positionne ces matériaux, notamment dans des hétérostructures, pour des applications en photodétection multispectrale et conversion photovoltaïque. Ces résultats théoriques soulignent le potentiel des matériaux 2D Janus pour des dispositifs optoélectroniques et énergétiques avancés, en attente de validation expérimentale.

Mots clés :

Matériaux 2D, GeS_2 , GeO_2 , Janus GeSO , Propriétés optiques, Propriétés électroniques, Optoélectronique, Photodétection multispectrale.

Abstract

This master's thesis analyzes the structural, electronic, and optical properties of GeS_2 , GeO_2 , and Janus GeSO monolayers in their trigonal crystalline form. Calculations, performed within the framework of density functional theory (DFT) using the VASP code, employ the GGA-PBE and HSE06 approximations for the exchange-correlation potential, along with the DFT-D2 method to account for van der Waals interactions.

After determining the structural parameters, the energetic and mechanical stability of the GeS_2 , GeO_2 , and Janus GeSO monolayers was confirmed. The electronic properties reveal distinct semiconductor behaviors : GeS_2 and GeO_2 exhibit indirect bandgaps, while Janus GeSO has a direct bandgap, making it suitable for optoelectronic applications. The structural asymmetry of Janus GeSO induces a permanent electric dipole, enhanced by a specific orbital distribution between its faces, positioning it as a promising material for electronic engineering of 2D Janus structures. Optically, GeS_2 shows strong absorbance in the visible and low-UV range, while GeO_2 absorbs efficiently in the high-UV range. Janus GeSO , with versatile absorption covering the infrared, visible, and mid-UV ranges, complements these properties. This spectral complementarity positions these materials, particularly in heterostructures, for applications in multispectral photodetection and photovoltaic conversion. These theoretical results highlight the potential of 2D Janus materials for advanced optoelectronic and energy devices, pending experimental validation.

Keywords :

2D materials, GeS_2 , GeO_2 , Janus GeSO , Optical properties, Electronic properties, Optoelectronics, Multispectral photodetection.

مُلَخَّص

مذكرة الماستر هذه تُحلل الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية للطبقات الأحادية من GeS_2 ، GeO_2 و بنية Janus GeSO في شكلها البلوري الثلاثي. تم إجراء الحسابات في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) باستخدام كود VASP وذلك باعتماد تقريبي GGA – PBE و HSE06 لإمكانات التبادل والارتباط، بالإضافة إلى طريقة DFT – D2 لأخذ تفاعلات فان دير فالز بعين الاعتبار.

بعد تحديد المعايير البنيوية، تم تأكيد الاستقرار الطاقوي والميكانيكي للطبقات الأحادية من GeS_2 ، GeO_2 و بنية Janus GeSO . تكشف الخصائص الإلكترونية عن سلوكيات شبه موصلة مميزة : GeS_2 و GeO_2 يمتلكان فجوات طاقوية غير مباشرة، بينما يمتلك Janus GeSO فجوة طاقوية مباشرة، مما يجعله مناسباً لتطبيقات الإلكترونيات الضوئية. عدم التناظر البنيوي في Janus GeSO يُؤدِّد عزم ثنائي قطب كهربائي دائم، يتعزز بتوزيع مداري خاص بين وجهيه، مما يجعله مادة واعدة للهندسة الإلكترونية لبنّيات Janus ثنائية الأبعاد. من الناحية البصرية، تُظهر GeS_2 امتصاصاً قوياً في النطاق المرئي والأشعة فوق البنفسجية المنخفضة، بينما تمتص GeO_2 بكفاءة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية العالية. أما بنية Janus GeSO فتمتاز بامتصاص متعدد النطاق يغطي نطاقات الأشعة تحت الحمراء والمرئية ومنتصف الأشعة فوق البنفسجية، مما يمنحها خصائص تكاملية. هذا التكامل الطيفي يجعل من هذه المواد، خاصة عند دمجها في هياكل غير متجانسة، مرشحة مثالية لتطبيقات الكشف الضوئي متعدد الأطياف والتحويل الكهروضوئي. تُبرز هذه النتائج النظرية إمكانات مواد Janus ثنائية الأبعاد في تطبيقات أجهزة الإلكترونيات الضوئية والطاقوية المتقدمة، في انتظار إثباتها تجريبياً.

الكلمات المفتاحية:

المواد ثنائية الأبعاد، GeS_2 ، GeO_2 ، Janus GeSO ، الخصائص البصرية، الخصائص الإلكترونية، الإلكترونيات الضوئية، الكشف الضوئي متعدد الأطياف.

Table des matières

Table des matières	iv
Table des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Introduction générale	1
1 Généralités sur les matériaux bidimensionnels (2D)	3
1.1 Introduction	3
1.2 Découverte du graphène	3
1.3 Matériaux bidimensionnels (2D)	4
1.4 Méthodes de synthèse des matériaux 2D	5
1.4.1 Exfoliation mécanique	5
1.4.2 Exfoliation chimique	6
1.4.3 Dépôt chimique en phase vapeur	7
1.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés	8
1.5 Application des matériaux 2D	9
1.6 Disulfure de germanium	10
1.7 Dioxyde de germanium	11
1.8 Janus bidimensionnel	13
Bibliographie de chapitre 1	17
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
2.1 Introduction	18
2.2 Équation de Schrödinger	18
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	19
2.4 Approximation de Hartree-Fock	20
2.4.1 Approximation de Hartree	20
2.4.2 Approximation de Hartree-Fock	21

2.5	Fondement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	22
2.6	Équations de Kohn-Sham	23
2.7	Principe du cycle auto-cohérent	23
2.8	Approximations d'échange et de corrélation	25
2.8.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	25
2.8.2	Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	26
2.8.3	Fonctionnelles hybrides	27
2.9	DFT et interactions de van der Waals	27
2.10	Théorème de Bloch et son application à la DFT	28
2.11	Méthode de calcul	29
2.11.1	Méthode des pseudo-potentiels	29
2.11.2	Le formalisme PAW	29
2.12	Code de calcul VASP	30
2.12.1	Description du code VASP	30
2.12.2	Les fichiers principaux du code VASP	31
Bibliographie de chapitre 2		33
3	Propriétés structurales des monocouches GeS_2 et GeO_2 et du Janus GeSO.	34
3.1	Introduction	34
3.2	Calcul des propriétés structurales des monocouches GeS_2 et GeO_2	34
3.2.1	Structures cristallines	34
3.2.2	Optimisation des paramètres de calcul	36
3.2.3	Calcul des paramètres structuraux	38
3.3	Calcul des propriétés structurales du Janus GeSO	40
3.3.1	Structure cristalline du Janus GeSO	40
3.3.2	Calcul des paramètres structuraux	41
3.4	Étude de la stabilité des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO	42
3.4.1	Énergie de cohésion	42
3.4.2	Étude de la stabilité mécanique	44
Bibliographie de chapitre 3		46
4	Propriétés électroniques des monocouches GeS_2 et GeO_2 et du Janus GeSO.	47
4.1	Introduction	47
4.2	Notions élémentaires dans le calcul des propriétés électroniques	47
4.2.1	Structure de bandes	47
4.2.2	Première zone de Brillouin	48
4.2.3	Gap direct et gap indirect	49
4.2.4	Densités d'états	49
4.3	Détails de calculs	50

4.4	Calcul des propriétés électroniques des monocouches GeS_2 et GeO_2	51
4.4.1	Structures des bandes	51
4.4.2	Densités d'états	53
4.5	Calcul des propriétés électroniques du Janus GeSO	55
4.5.1	Structures des bandes	55
4.5.2	Densité d'états	56
4.5.3	Comparaison des propriétés électroniques des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO	57
Bibliographie de chapitre 4		59
5	Propriétés optiques des monocouches GeS_2 et GeO_2 et du Janus GeSO.	60
5.1	Introduction	60
5.2	Fonction Diélectrique complexe	61
5.3	Grandeurs optiques	62
5.3.1	Indice de réfraction et coefficient d'extinction	62
5.3.2	Coefficient d'absorption	62
5.3.3	Fonction de perte d'énergie	63
5.3.4	Réfectivité	63
5.3.5	Absorbance	63
5.3.6	Transmittance	63
5.4	Détails de calculs	64
5.5	Calcul des propriétés optiques des monocouches GeS_2 , GeO_2 et le Janus GeSO .	64
5.5.1	Calcul de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$	64
5.5.2	Calcul de l'absorbance $A(\omega)$	66
5.5.3	Calcul de la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$	68
Bibliographie de chapitre 5		69
Conclusion générale		70

Table des figures

1.1	Graphène issu du graphite	4
1.2	Classification des matériaux 2D	5
1.3	Illustration du processus d'exfoliation mécanique, étape par étape.	6
1.4	Protocole d'exfoliation chimique.	7
1.5	Principe de la technique CVD.	8
1.6	Principe de la technique ALD.	9
1.7	Structure cristalline et valeurs de bandes interdites d'une sélection des matériaux 2D les plus communs.	10
1.8	(a) : Image MEB des feuillets de m-GeS ₂ . (b) : Structure 3D du m-GeS ₂	10
1.9	(a) : Maille primitive de la monocouche m-GeS ₂ . (b) : Vue en haut de la maille primitive. (c) : Structure de bande électronique du m-GeS ₂ calculée avec l'approximation GGA.	11
1.10	(a) Structure cristalline du GeO ₂ rutile, (b) La structure de bande électronique du GeO ₂ rutile calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06.	12
1.11	Exemple de la structure cristalline du Janus MoSeTe : (a) la phase H, (b) la phase T.	13
2.1	Organigramme du calcul auto-cohérent.	25
2.2	Exemple d'un organigramme de calcul du code VASP.	31
3.1	Structures cristallines des monocouches GeS ₂ et GeO ₂ avec le germanium en bleu, le soufre en jaune et l'oxygène en rouge.	35
3.2	(a-b) : Énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des monocouches GeS ₂ et GeO ₂ , (c-d) : Énergie totale en fonction du nombre de points $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$	37
3.3	Énergie totale en fonction du paramètre de maille a pour : (a) la monocouche GeS ₂ et (b) la monocouche GeO ₂	39
3.4	Structure cristalline du Janus GeSO avec le germanium en bleu, le soufre en jaune et l'oxygène en rouge.	40
3.5	Énergie totale en fonction du paramètre de maille a	41

4.1	Première zone de Brillouin(ZB) des structures étudiées.	49
4.2	Structures des bandes des monocouches GeS ₂ et GeO ₂ calculées par l'approximations PBE et HSE06.	52
4.3	Densités d'états totale et partielles des monocouches GeS ₂ et GeO ₂ calculées par l'approximation HSE06.	54
4.4	Structure de bande du Janus GeSO calculée par l'approximation GGA-PBE et HSE06.	55
4.5	Densité d'état totale et densités d'états partielles du Janus GeSO calculées par l'approximation HSE06.	56
5.1	Courbes de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ calculées dans l'approximation HSE06.	65
5.2	Courbes d'absorbance des monocouches GeS ₂ , GeO ₂ et du Janus GeSO calculées par l'approximation HSE06.	67
5.3	(a) Courbe de la réflectance et (b) de la transmittance des monocouches GeS ₂ , GeO ₂ et Janus GeSO calculées par l'approximation HSE06.	68

Liste des tableaux

3.1	Paramètres de calcul utilisés pour GeS_2 et GeO_2	37
3.2	Paramètres structuraux calculés des monocouches GeS_2 et GeO_2	39
3.3	Paramètres structuraux calculés du Janus GeSO	42
3.4	Comparaison des paramètres structuraux obtenus.	42
3.5	Énergie de cohésion par atome des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO	43
3.6	Valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij}	45
4.1	Coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.	48
4.2	Les paramètres de maille a des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO utilisés dans les calcul des propriétés électroniques.	50
4.3	Configuration électronique des éléments constituant nos structures.	50
4.4	Comparaison des gaps d'énergie (eV) théoriques.	52
4.5	Comparaison de nos résultats des gaps d'énergie (eV) avec des autres résultats théoriques.	56
4.6	Comparaison des gaps d'énergie des monocouches étudiées.	57
5.1	Les différentes types de rayonnement électromagnétique.	64
5.2	Les valeurs de la constante diélectrique statique des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO calculées par l'approximation HSE06.	66

Introduction générale

La physique de la matière condensée constitue un pilier fondamental du progrès en science des matériaux, dont les avancées ont induit des transformations spectaculaires dans les sphères industrielles et technologiques. Son champ d'investigation englobe l'étude théorique et expérimentale des propriétés intrinsèques des matériaux. Au sein de cette discipline, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme une méthodologie théorique de premier plan pour le calcul de ces propriétés. Sa versatilité lui permet de s'appliquer à des systèmes de complexité variable, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. L'essor de la puissance informatique, conjugué au développement d'algorithmes sophistiqués, a considérablement enrichi les techniques de simulation des matériaux à l'échelle atomique. Ces avancées ont rendu possible la caractérisation des propriétés d'un large éventail de matériaux par le biais des méthodes ancrées dans les principes fondamentaux de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme.

Durant une grande partie du XX^e siècle, la théorie prédisait l'impossibilité thermodynamique de l'existence de matériaux cristallins 2D, une idée confortée par de nombreuses observations expérimentales. Ce dogme a pourtant été contredit en 2004, lorsque le graphène -isolé à partir du graphite tridimensionnel par une simple technique d'exfoliation- a révélé des propriétés électriques, thermiques et mécaniques radicalement distinctes de celles de son homologue 3D.

Depuis cette découverte, les recherches sur les matériaux bidimensionnels (2D) ont progressé rapidement, ouvrant de nouvelles frontières dans les domaines de la science fondamentale et du développement technologique. Près de 2000 matériaux 2D ont depuis été prédits théoriquement, et des certaines ont été synthétisés avec succès en laboratoire.

La famille des matériaux 2D s'est ainsi considérablement diversifiée, incluant des métaux, des semi-métaux, des isolants et des semi-conducteurs aux bandes interdites variées. Stables dans des conditions ambiantes, ces matériaux présentent souvent des propriétés radicalement différentes de leurs équivalents 3D. Ils se regroupent en familles distinctes selon leur structure (graphène, silicène, germanène), leur composition (chalcogénures et halogénures de métaux de transition, oxydes, nitrures, terres rares).

Leurs caractéristiques structurales et électroniques uniques combinant flexibilité, conductivité modulable et épaisseur atomique, ouvrent aujourd'hui des perspectives majeurs pour la nanoélectronique, l'optoélectronique et la fabrication des dispositifs ultrafins et flexibles, redéfinissant les limites de l'ingénierie des matériaux.

Dans ce contexte, notre étude, dans ce mémoire de Master se focalise sur trois systèmes trigonaux à base de germanium, combinant l'originalité structurale et le potentiel applicatif inexploité : **le disulfure de germanium (GeS_2)**, **le dioxyde de germanium (GeO_2)** et **le Janus GeSO** , structure asymétrique innovante (soufre d'un côté, oxygène de l'autre).

Nous explorons les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces trois matériaux à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été réalisés via des simulations numériques utilisant le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), un outil de référence pour les études *ab initio*.

Le mémoire est organisé en cinq chapitres :

Dans le chapitre 1 intitulé «Généralités sur les matériaux bidimensionnels (2D)», on a présenté un aperçu sur les matériaux 2D en particulier le disulfure de germanium et le dioxyde de germanium dans leurs structures synthétisés.

Dans le chapitre 2, on a présenté un exposé détaillé sur la DFT et les différentes approximations utilisées dans nos calculs implémentés dans le code VASP.

Dans le chapitre 3, on a calculé les propriétés structurales des trois monocouches en présentant une analyse comparative de leurs géométries cristallines, on a aussi abordé leurs stabilités énergétiques et mécaniques.

Dans le chapitre 4, on a calculé les propriétés électroniques des trois structures étudiées : leurs structures de bandes, leurs densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS).

Dans le chapitre 5, on a calculé les propriétés optiques ; les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'absorbance, la réflectance et la transmittance mettant en lumière les réponses photoniques pour des applications en optoélectronique.

On finalise par une conclusion générale synthétisant les résultats clés, soulignant les avancées théoriques apportées par cette étude et les perspectives pour une validation expérimentale.

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux bidimensionnels (2D)

1.1 Introduction

Les matériaux bidimensionnels (2D) ont suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison de leurs propriétés exceptionnelles, qu'elles soient électriques, optiques, thermiques ou mécaniques. Pour exploiter pleinement leur potentiel, il devient crucial de maîtriser des méthodes de synthèse fiables permettant de contrôler le nombre de couches (mono- ou multicouches). Cette maîtrise est en effet indispensable pour étudier les variations des propriétés liées à l'épaisseur des matériaux et surtout pour favoriser leur intégration dans diverses applications technologiques.

Ce chapitre présente un aperçu sur les matériaux 2D, leurs famille, leurs méthodes de synthèse et le GeS_2 dans sa forme monoclinique et le GeO_2 sous différentes formes.

1.2 Découverte du graphène

Au XX^e, les théoriciens Landau et Peierls ont établi que les cristaux bidimensionnels (2D) étaient thermodynamiquement instables et ne pouvaient subsister [1]. Selon leur théorie, cette instabilité provenait des fluctuations thermiques à basse température : les contraintes liées aux positions des atomes voisins s'affaiblissaient, permettant des déplacements atomiques d'amplitude comparable aux distances interatomiques. Ces mouvements disruptifs entraînaient une rupture de la symétrie translationnelle, une propriété pourtant centrale dans les cristaux tridimensionnels (3D) [2].

Le théorème de Mermin-Wagner-Hohenberg vint ensuite confirmer cette impossibilité, précisant que les fluctuations en 2D interdisent tout ordre à longue portée, comme l'ordre cristallin observé en 3D [3]. Ces prédictions théoriques furent validées par des études expérimentales : la température de fusion des films minces diminuait drastiquement avec leur épaisseur. En dessous de quelques dizaines de couches atomiques, les films se révélaient instables, se fragmentant en îles ou se décomposant totalement [4].

En 2004, une découverte expérimentale vint contredire les affirmations théoriques et pratiques établies : une équipe de l'université de Manchester, dirigée par les physiciens Andre Geim et Kostya Novoselov, réussit à isoler une couche bidimensionnelle (2D) de carbone, le graphène, à partir du graphite (3D). Pour y parvenir, ils utilisèrent une méthode d'exfoliation mécanique aussi simple qu'ingénieuse : en appliquant puis en décollant à plusieurs reprises une bande adhésive (scotch) sur un bloc de graphite, ils séparèrent une monocouche atomique (Figure 1.1) [5]. Cette technique exploitait la structure naturelle du graphite, composé de feuillets parallèles de graphène faiblement liés entre eux.

La structure cristalline 2D du graphène est une structure hexagonale en nid d'abeilles. Comparé au graphite, le graphène présente des propriétés physiques très intéressantes. Il se distingue par sa stabilité chimique, sa conductivité électrique élevée, sa transparence optique, une forte résistance mécanique et une bonne conductivité thermique [6, 7].

Cette révolution scientifique, qui défiait les prédictions sur l'instabilité des cristaux 2D, valut à Geim et Novoselov le prix Nobel de physique en 2010. Elle révéla non seulement la possibilité d'un ordre cristallin en deux dimensions, mais aussi des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles, marquant un tournant majeur dans la recherche en nanomatériaux.

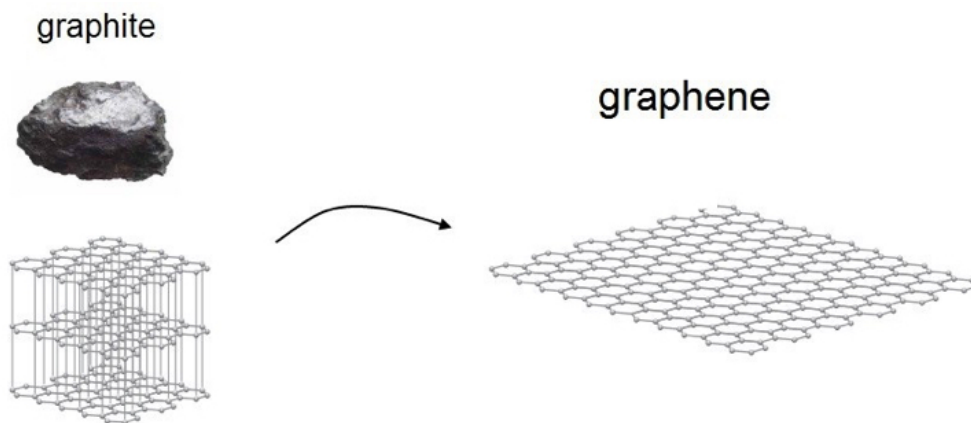


FIGURE 1.1 – Graphène issu du graphite [8].

1.3 Matériaux bidimensionnels (2D)

La découverte du graphène a marqué un tournant majeur dans le domaine des matériaux, suscitant un vif engouement au sein de la communauté scientifique et stimulant l'exploration de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D). Ces matériaux, souvent dérivés de structures tridimensionnelles par exfoliation, présentent des propriétés physiques, électroniques et chimiques remarquables, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications technologiques. À l'instar du graphite, plusieurs composés naturels ou synthétiques composés de monocouches empilées – tels que le nitrure de bore hexagonal (hBN), les dichalcogénures de métaux de transition (TMD),

le phosphorène noir, les carbures de métaux de transition, les oxydes, ainsi que des formes 2D de silicium (silicène), de germanium (germanène) ou d'éléments comme l'arsenic, l'antimoine et le bismuth – peuvent être exfoliés en couches atomiquement minces. Ces efforts ont conduit à la création des nouvelles familles de matériaux 2D, dont les performances sont étroitement liées à leur structure cristalline et à leurs interactions interatomiques. Quelques familles sont présentées dans la figure (1.2).

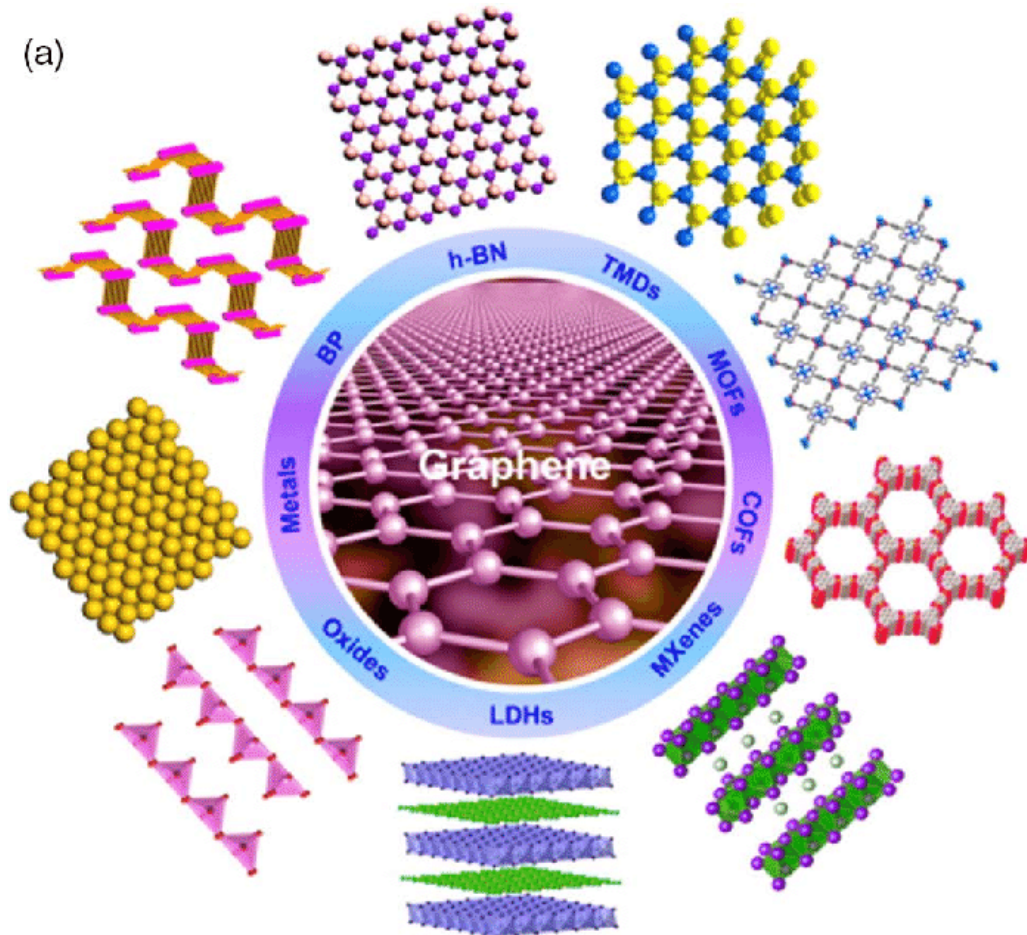


FIGURE 1.2 – Classification des matériaux 2D [9].

1.4 Méthodes de synthèse des matériaux 2D

La synthèse des matériaux 2D présente un défi scientifique qui a poussé les chercheurs à développer plusieurs méthodes, parmi ces méthodes :

1.4.1 Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique est l'une des méthodes les plus utilisées et les plus simples pour obtenir des matériaux bidimensionnels (2D) à partir des cristaux tridimensionnels (3D) à structure lamellaire.

Le graphène a été isolé pour la première fois grâce à l'exfoliation mécanique, une technique également appelée méthode du "scotch tape". Ce procédé consiste à retirer progressivement des couches d'atomes de carbone du graphite à l'aide d'un ruban adhésif [3], et il est répété jusqu'à ce qu'il ne subsiste qu'une ou quelques couches de graphite.

Aujourd'hui, cette approche est largement utilisée pour la fabrication de cristaux bidimensionnels autres que le graphène [10, 11]. Elle offre des feuillets de haute qualité, exempts de dopants introduits par des traitements chimiques, ce qui en fait un choix privilégié pour l'étude des propriétés physiques intrinsèques des matériaux 2D et la conception de dispositifs expérimentaux. Cependant, cette méthode présente des limites en matière de production à grande échelle et de taille des cristaux obtenus (figure 1.3).

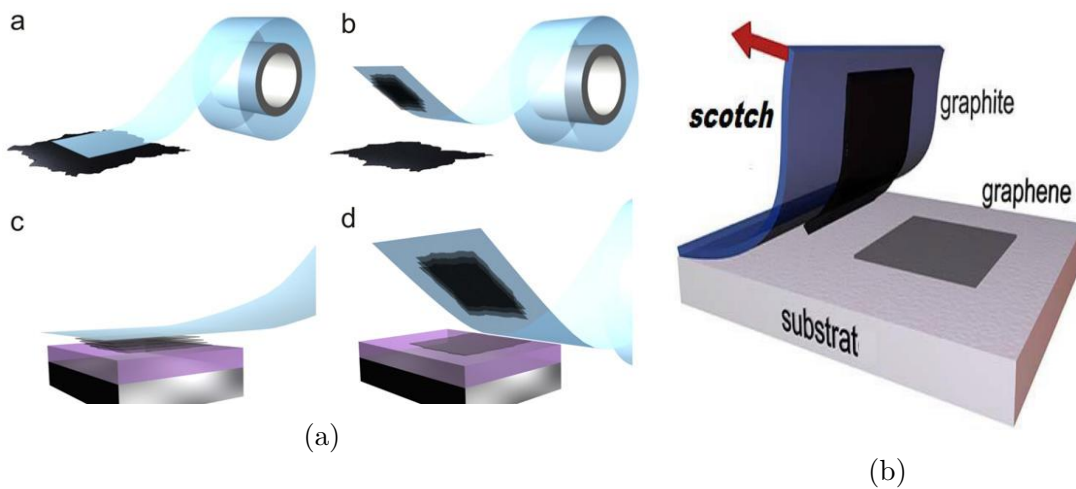


FIGURE 1.3 – (a) (a) Un ruban adhésif est pressé sur la surface de graphite pyrolytique hautement orienté, ce qui provoque l'adhésion des couches supérieures au ruban. (b)-(c) Le ruban, maintenant porteur de cristaux du matériau stratifié, est ensuite appliqué sur un substrat choisi. (d) Lorsque le ruban est décollé, la couche inférieure du matériau reste fixée sur le substrat ; (b) Représentation schématisée : Transfert du graphène par exfoliation mécanique en utilisant un ruban adhésif et un cristal de Graphite [12].

1.4.2 Exfoliation chimique

La technique d'exfoliation chimique repose sur une série d'étapes précises permettant d'isoler des couches atomiques individuelles à partir de cristaux massifs ou de poudres microcristallines. Dans un premier temps, les matériaux de départ sont immergés dans un solvant organique polaire, tel que l'éthanol, dont la nature chimique favorise la pénétration entre les couches du cristal. Une fois le mélange stabilisé, une étape de sonication est appliquée : les ultrasons génèrent des ondes qui exercent des forces de cisaillement localisées, rompant les liaisons inter-couches de van der Waals sans altérer la structure cristalline intrinsèque. Cette énergie mécanique permet ainsi de fragmenter progressivement les agrégats en nanostructures bidimensionnelles (2D). Pour optimiser la dispersion et éliminer les résidus non exfoliés, une centrifugation est réalisée. Cette étape sépare les particules selon leur taille et leur masse, isolant les feuillets 2D

les plus fins en suspension dans le surnageant. Enfin, le dépôt des cristaux exfoliés est effectué en prélevant une goutte de la solution colloïdale, qui est ensuite étalée sur un substrat adapté (verre, oxyde métallique, polymère, etc.). Ce procédé polyvalent, illustré dans la figure (1.4) [13], permet d'obtenir des couches minces homogènes et contrôlées, exploitables dans des applications électroniques, optiques ou catalytiques, tout en s'adaptant à une large gamme de matériaux et de supports.

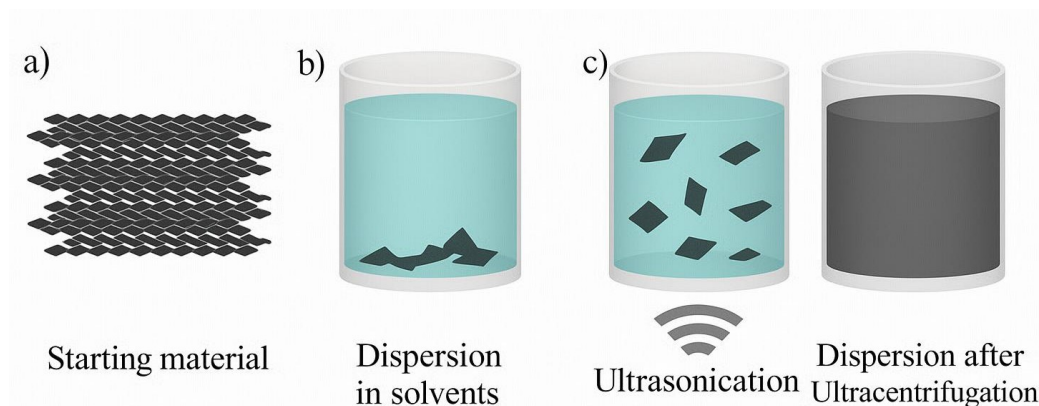


FIGURE 1.4 – Protocole d'exfoliation chimique.

1.4.3 Dépôt chimique en phase vapeur

Parmi les méthodes de production des matériaux bidimensionnels, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se distingue comme l'approche la plus efficace pour obtenir des couches de haute qualité à grande échelle, tout en restant compatible avec les procédés industriels d'intégration dans les dispositifs électroniques. Son coût modéré en fait une solution privilégiée pour les applications technologiques. Cette technique repose sur l'utilisation de substrats métalliques catalytiques, principalement le cuivre (Cu), mais aussi le nickel (Ni), le cobalt (Co), l'iridium (Ir) ou le platine (Pt). Le cuivre est aujourd'hui le matériau de référence en raison de son faible coût, de ses propriétés mécaniques optimales.

Par exemple, le procédé CVD pour la synthèse du graphène utilisant le cuivre comme substrat passe par les étapes suivantes [14] :

- Le substrat de cuivre est chauffé à près de 1000°C sous atmosphère contrôlée.
- Il est ensuite exposé à des gaz carbonés tels que le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 ou l'éthylène C_2H_4 . Sous l'effet de la température, ces hydrocarbures se dissocient à la surface du métal, libérant des atomes de carbone qui s'auto-organisent en réseau hexagonal.
- Les résidus gazeux issus de cette réaction sont ensuite évacués, laissant une couche de graphène pur adhérent au substrat.

Ce mécanisme, illustré dans la figure (1.5), permet un contrôle précis de l'épaisseur et de la morphologie des nanostructures, ouvrant la voie à des applications en nanoélectronique, photonique ou matériaux composites.

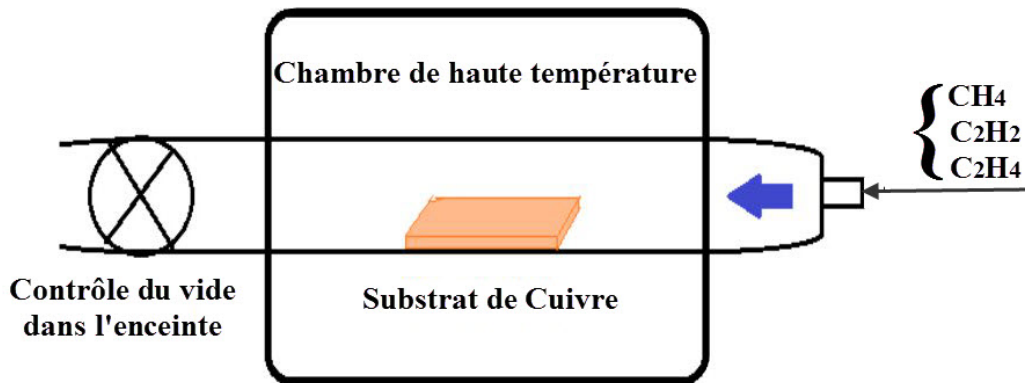


FIGURE 1.5 – Principe de la technique CVD [15].

1.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés

L'ALD (Atomic Layer Deposition), ou dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALCVD) initialement nommée Atomic Layer Epitaxy par son inventeur T. Suntola dans les années 1970 [16, 17], est une technique de dépôt en couches minces dérivée de la CVD (Chemical Vapor Deposition). Contrairement à la CVD classique, où les réactions en phase gazeuse peuvent survenir librement, l'ALD se distingue par une séquence contrôlée.

L'ALD est un procédé de dépôt en couches minces fondé sur une séquence cyclique de quatre étapes, illustrée schématiquement dans la figure (1.6) :

1. **Injection du premier précurseur** : un précurseur métallique gazeux est injecté dans la chambre de réaction via un gaz porteur inerte. Il sature la surface du substrat pour former une monocouche adsorbée chimisorbée.
2. **Première purge** : une purge au gaz inerte (argon, azote) est effectuée pour éliminer les excès de précurseur non adsorbé et les éventuels sous-produits de la chambre.
3. **Injection du second précurseur** : un précurseur oxydant (H_2O , O_2 ...) est introduit. Il réagit spécifiquement avec la monocouche métallique précédemment adsorbée pour générer le composé désiré sur la surface.
4. **Seconde purge** : une dernière purge nettoie la chambre des excès du second précurseur et des sous-produits de la réaction avant de répéter le cycle.

Cette alternance contrôlée – injection, purge, réaction, purge – garantit une croissance couche par couche, avec une précision atomique et une uniformité optimale, même sur des géométries complexes (haute conformité). Le nombre de cycles détermine directement l'épaisseur du dépôt, offrant un contrôle reproductible essentiel, particulièrement là où la maîtrise des propriétés structurales est critique. L'ALD se distingue ainsi par son absence de réactions parasites en phase gazeuse et sa capacité à fonctionnaliser des surfaces avec des matériaux variés (oxydes, sulfures, nitrures, métaux), en adaptant les précurseurs métalliques et réactifs.

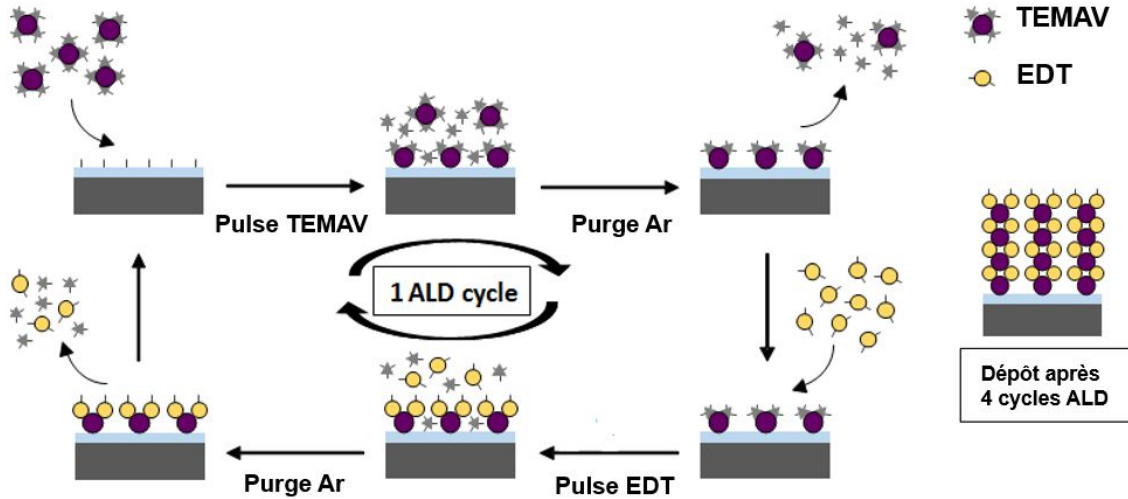


FIGURE 1.6 – Principe de la technique ALD.

1.5 Application des matériaux 2D

Les matériaux bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt majeur pour leurs propriétés électroniques et optoélectroniques ajustables, grâce à leur épaisseur atomique et à leurs bandes interdites variables. Comme le montre la figure (1.7) :

- Le nitrure de bore hexagonal (hBN), est un isolant 2D à structure lamellaire, sert de substrat idéal pour stabiliser des matériaux comme le graphène, améliorant leurs performances électroniques. Il est également utilisé dans les dispositifs optoélectroniques et les hétérostructures de van der Waals pour ses propriétés diélectriques exceptionnelles et sa résistance thermique [18].
- Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs, tels que MoS_2 ou WS_2) présentent des bandes interdites comprises entre 1.0 et 2.5 eV, ce qui les rend idéaux pour des applications en électronique flexible et dans les photodétecteurs fonctionnant dans le spectre visible à proche infrarouge [19].
- Le phosphorène, matériau 2D dérivé du phosphore noir, exploite son gap ajustable (0.3–2 eV) pour des applications en optoélectronique infrarouge moyen et dans les capteurs sensibles, grâce à ses propriétés électroniques et optiques dépendantes de l'épaisseur. Sa mobilité électronique élevée et sa flexibilité structurelle en font également un candidat pour les transistors innovants et les dispositifs photoniques intégrés [20].
- Le graphène est un matériau 2D à conductivité exceptionnelle, nécessitant une ingénierie de sa bande interdite (via dopage, hétérostructures ou déformation) pour être exploité dans des transistors haute performance, capteurs ultrasensibles ou dispositifs optoélectroniques innovants. Son adaptabilité en fait un pilier des technologies émergentes, de l'électronique flexible aux systèmes énergétiques efficaces [21].

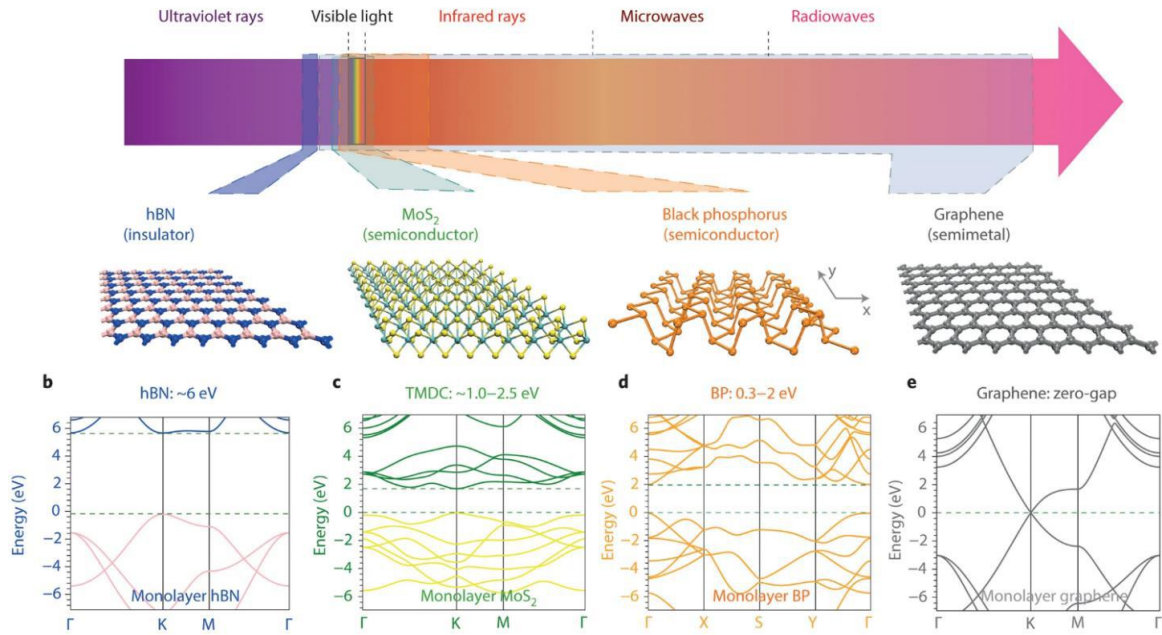


FIGURE 1.7 – Structure cristalline et valeurs de bandes interdites d'une sélection des matériaux 2D les plus communs [22].

1.6 Disulfure de germanium

Des éléments du groupe IV du tableau périodique peuvent former des monochalcogénures (MX) et des dichalcogénures (MX_2) où X est un chalcogène (S , Se , Te). Ces composés adoptent des structures lamellaires, permettant leur exfoliation mécanique en matériaux 2D [23].

Parmi eux, le disulfure de germanium (GeS_2) - associant le métalloïde Ge au chalcogène S - présente une structure 3D monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$). Cette organisation se caractérise par un empilement de couches faiblement liées. Les paramètres de maille sont $a = 6.80 \text{ \AA}$, $b = 16.29 \text{ \AA}$ et $c = 11.68 \text{ \AA}$. Chaque monocouche 2D forme un réseau de tétraèdres interconnectés, les atomes de Ge occupant les centres tétraédriques, tandis que les atomes de S établissent des liaisons covalentes entre tétraèdres adjacents [24].

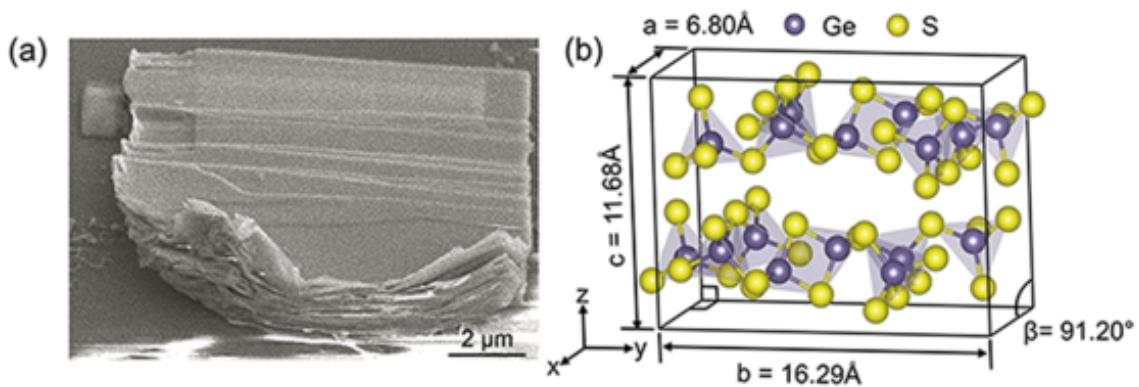


FIGURE 1.8 – (a) : Image MEB des feuillets de m- GeS_2 . (b) : Structure 3D du m- GeS_2 .

Pour sa structure 2D, le GeS_2 présente une structure monoclinique à basse symétrie ($P2_1/c$) générant une anisotropie marquée. C'est un semi-conducteur à sa bande interdite directe au point Γ (2.45 eV) [24].

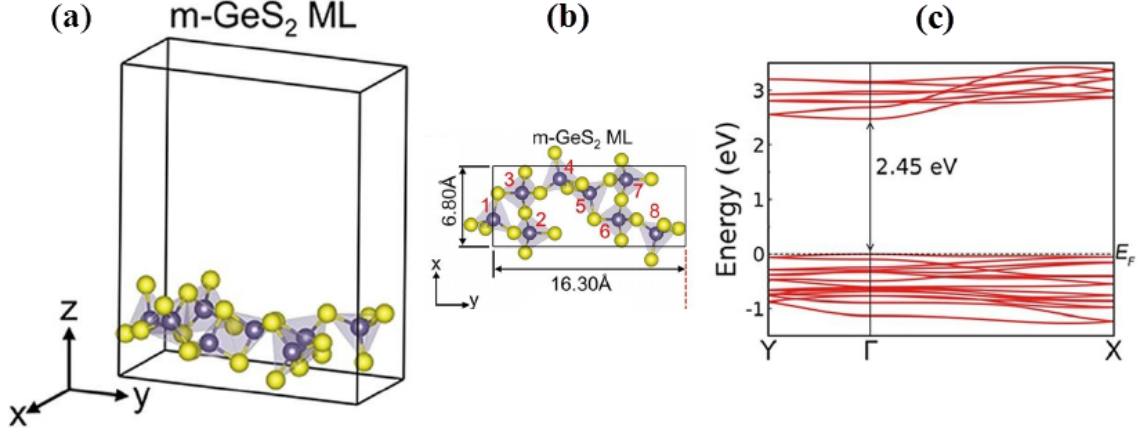


FIGURE 1.9 – (a) : Maille primitive de la monocouche m- GeS_2 . (b) : Vue en haut de la maille primitive. (c) : Structure de bande électronique du m- GeS_2 calculée avec l'approximation GGA.

Toutefois, notre étude se concentrera sur une nouvelle phase cristalline le GeS_2 sous une structure trigonale. Nous en démontrerons la stabilité et explorerons son potentiel pour une exploitation expérimentale future.

1.7 Dioxyde de germanium

Le dioxyde de germanium (GeO_2), dans sa forme 3D, existe sous plusieurs formes polymorphes, les plus importantes étant les phases quartz, monoclinique et rutile [25]. La phase quartz, analogue au SiO_2 α -quartz, cristallise dans une structure hexagonale (groupe d'espace $P3_121$) où chaque atome de germanium est coordonné tétraédriquement à quatre atomes d'oxygène, formant des tétraèdres GeO_4 . Ces tétraèdres partagent des sommets, créant un réseau tridimensionnel avec une périodicité à longue distance [26].

La phase rutile du GeO_2 forme une structure tétragonale (groupe d'espace $P4_2/mnm$) (figure 1.10 (a)), stable sous hautes pressions. Dans cette configuration, chaque atome de germanium est coordonné à six atomes d'oxygène, formant des octaèdres GeO_6 distordus. Ces octaèdres partagent des arêtes et s'alignent en chaînes le long de l'axe cristallographique c , caractéristique des structures de type rutile. Cet arrangement conduit à une densité plus élevée que les phases quartz, la coordination hexacoordonnée du germanium contribuant à la compacité de la structure [27].

Le GeO_2 rutile possède un gap direct calculé par la HSE06 d'une valeur de 4.64 eV comme le montre la figure 1.10 (b). Le rutile GeO_2 , avec ce gap, possède d'excellentes propriétés électriques,

optiques, mécaniques et thermiques, ce qui en fait un candidat sérieux parmi les semi-conducteurs à large bande interdite et à bande interdite ultra-large (UWBG) pour l'électronique de puissance avancée et les dispositifs optoélectroniques.

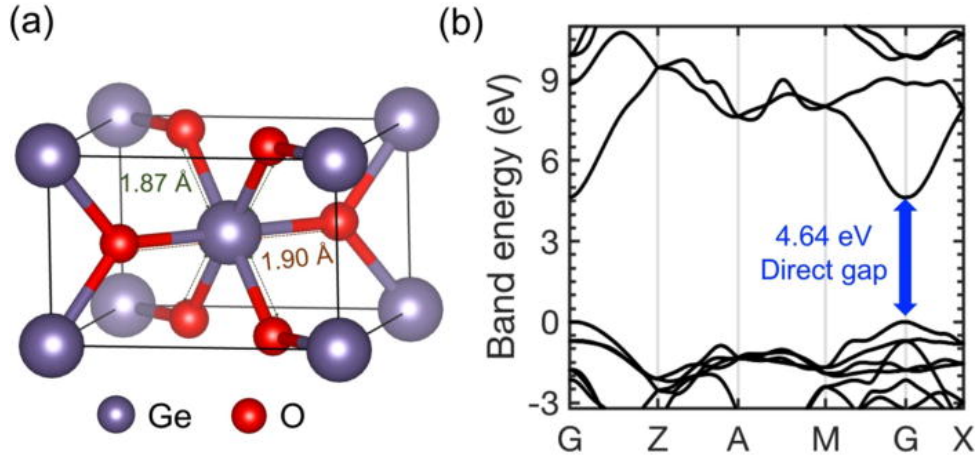


FIGURE 1.10 – (a) Structure cristalline du GeO₂ rutile, (b) La structure de bande électronique du GeO₂ rutile calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06.

Outre la phase rutile stable, le GeO₂ présente un autre polymorphe, la phase monoclinique qui, bien que métastable, présente des caractéristiques structurales uniques. La structure monoclinique se distingue par un arrangement distinct des atomes de germanium et d'oxygène, où chaque atome de germanium est coordonné à six atomes d'oxygène, formant une géométrie octaédrique distordue. Cette coordination à six contraste fortement avec la coordination à quatre observée dans la phase rutile, où les atomes de germanium forment des octaèdres GeO₆ avec une symétrie plus élevée. La configuration octaédrique distordue dans la phase monoclinique introduit des écarts notables dans les longueurs et angles de liaison, ce qui influence significativement les propriétés physiques du matériau, particulièrement sous conditions de pression variables. Contrairement à la structure rutile, stable dans les conditions ambiantes, la phase monoclinique ne se forme que sous environnements de haute pression (typiquement < 50 GPa [28]) et persiste à l'état métastable lors de la décompression. Sa distorsion structurale résulte en un arrangement atomique plus complexe, affectant sa densité, ses propriétés optiques et électroniques comparé au polymorphe rutile plus symétrique et stable [29, 30].

Des nanostructures de GeO₂, telles que des nanofils [31, 32], des nanotubes [33] et des nanofibres [34], ont été synthétisées avec succès. Récemment, Lewandowski et al. ont montré que le dépôt d'atomes de Ge et d'O sur un substrat de Ru(0001) permet d'obtenir une monocouche de GeO₂ présentant un réseau hexagonal déformé, résultant de la rotation des tétraèdres GeO₄ les uns par rapport aux autres [35]. Dans une étude complémentaire, Zhang et al. ont développé une méthode expérimentale pour isoler des feuillets monocouches hautement ordonnés de GeO₂ et d'autres oxydes, organisés en structure nid d'abeille [36]. Leur approche repose sur l'oxydation contrôlée de surfaces métalliques, suivie d'un transfert par exfoliation mécanique assistée par tampon, permettant d'obtenir des couches individuelles faiblement liées.

Dans notre part, nous menons une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques de la monocouche GeO_2 mais dans une nouvelle phase trigonale.

1.8 Janus bidimensionnel

Les matériaux Janus représentent une classe innovante de matériaux bidimensionnels caractérisés par une asymétrie structurale unique. Contrairement aux matériaux 2D conventionnels [37], dont les faces présentent une composition atomique identique, les matériaux Janus possèdent deux types d'atomes distincts sur chacune de leurs faces (figure 1.11), leur conférant des propriétés «à deux faces». Cette dissymétrie plane génère des phénomènes physiques singuliers, tels qu'un champ électrique intrinsèque, une amplification de la piézoélectricité et une modulation électronique contrôlable, absents dans les systèmes 2D symétriques [38]. Ces propriétés émergentes découlent directement de la rupture de symétrie entre les deux couches atomiques, faisant des matériaux Janus des candidats prometteurs pour des applications en électronique et nanotechnologies.

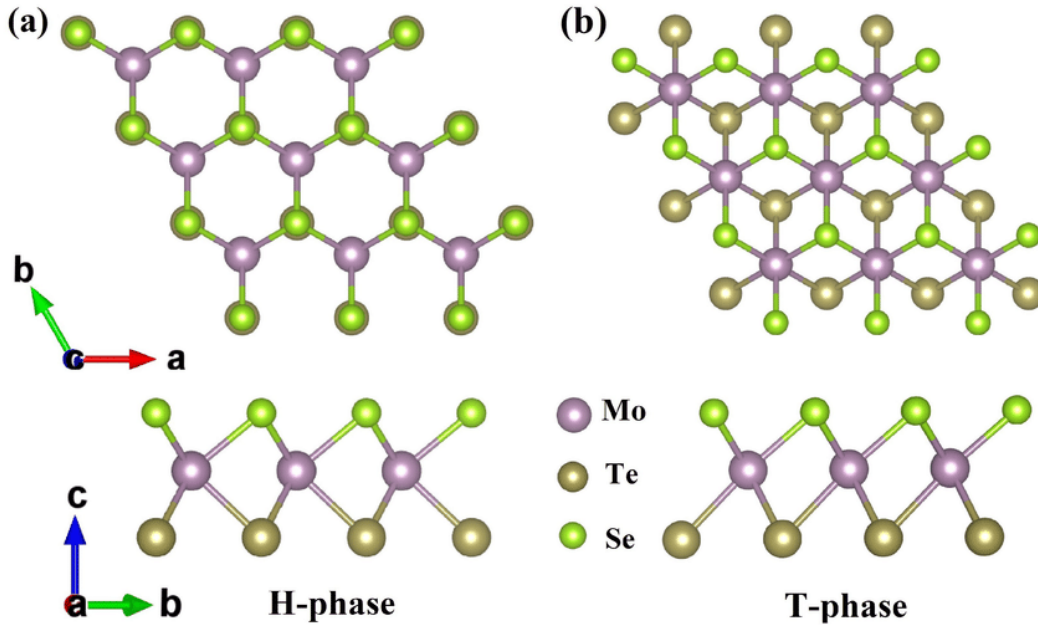


FIGURE 1.11 – Exemple de la structure cristalline du Janus MoSeTe : (a) la phase H, (b) la phase T [39].

L'asymétrie atomique intrinsèque de ces matériaux crée une différence de potentiel transverse, responsable du champ électrique intégré. Ce dernier favorise la séparation des charges et leur transfert, un mécanisme clé pour des applications énergétiques ou catalytiques hautement performantes, où la maîtrise des propriétés électroniques et optiques ouvre la voie à des innovations technologiques majeures [40].

Dans cette étude, nous nous intéressons à la structure Janus GeSO , un matériau 2D innovant formé à partir des composés trigonaux GeS_2 et GeO_2 . Contrairement à une simple superposition

de couches, le système Janus présente une configuration chimiquement asymétrique où le germanium (Ge) se lie simultanément au soufre (S) et à l'oxygène (O) dans un arrangement spatial unique, générant ainsi une brisure de symétrie miroir caractéristique. Cette architecture particulière confère au matériau des propriétés électroniques et optiques anisotropes, ainsi qu'une polarisation interne prometteuse pour des applications en nanoélectronique. Les perspectives de ce travail incluent le développement de méthodes de synthèse contrôlée pour ces hétérostructures Janus, ce qui constituera une étape clé vers leur intégration dans des dispositifs fonctionnels.

Bibliographie de chapitre 1

- [1] R PEIERLS. “Quelques propriétés typiques des corps solides”. In : *Annales de l’institut Henri Poincaré*. T. 5. 1935, p. 177-222.
- [2] L LANDAU. “The theory of phase transitions”. In : *Nature* 138.3498 (1936), p. 840-841.
- [3] KS NOVOSELOV et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. In : *Science* 306 (2004), p. 666.
- [4] WH BALMAIN. “Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen”. In : *Journal für Praktische Chemie* 27.1 (1842), p. 422-430.
- [5] Sasha STANKOVICH et al. “Graphene-based composite materials”. In : *Nature* 442.7100 (2006), p. 282-286.
- [6] Andre K GEIM et Konstantin S NOVOSELOV. “The rise of graphene”. In : *Nature Materials* 6.3 (2007), p. 183-191.
- [7] CNR RAO et al. “Graphene : the new two-dimensional nanomaterial”. In : *Angewandte Chemie International Edition* 48.42 (2009), p. 7752-7777.
- [8] Marta SKODA et al. “Graphene : one material, many possibilities—application difficulties in biological systems”. In : *Journal of Nanomaterials* 2014.1 (2014), p. 890246.
- [9] Bo GUO. “2D noncarbon materials-based nonlinear optical devices for ultrafast photonics”. In : *Chinese Optics Letters* 16.2 (2018), p. 020004.
- [10] Changgu LEE et al. “Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂”. In : *ACS Nano* 4.5 (2010), p. 2695-2700.
- [11] B RADISAVLJEVIC, MB WHITWICK et A KIS. “Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂.” In : *ACS Nano* 5.12 (2011), p. 9934-9938.
- [12] Ramesh RUDRAPATI. “Graphene : Fabrication methods, properties, and applications in modern industries”. In : *Graphene Production and Application* (2020), p. 9.
- [13] Léonard SCHUE. “Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp^2 : des cristaux massifs aux feuillets atomiques”. Thèse de doct. Université Paris Saclay, 2017.
- [14] Kevin DALLA FRANCESCA. “Exfoliation du graphène par voie liquide en vue d’une application aux contacts électriques”. Thèse de doct. Université Paris Saclay, 2016.
- [15] James LLOYD-HUGHES et Tae-In JEON. “A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials”. In : *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 33 (2012), p. 871-925.
- [16] T SUNTOLA et J HYVARINEN. “Atomic layer epitaxy”. In : *Annual Review of Materials Research* 15 (1985), p. 177-195.

- [17] Tuomo SUNTOLA. “Atomic layer epitaxy”. In : *Thin Solid Films* 216.1 (1992), p. 84-89.
- [18] LEI LIU, YP FENG et ZX SHEN. “Structural and electronic properties of h-BN”. In : *Physical Review B. Condensed Matter and Materials Physics* 68.10 (2003), p. 104102-1.
- [19] YJ ZHANG et al. “2D crystals of transition metal dichalcogenide and their iontronic functionalities”. In : *2D Materials* 2.4 (2015), p. 044004.
- [20] Han LIU et al. “Phosphorene : an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility”. In : *ACS Nano* 8.4 (2014), p. 4033-4041.
- [21] Angshuman NAG et al. “Graphene analogues of BN : novel synthesis and properties”. In : *ACS Nano* 4.3 (2010), p. 1539-1544.
- [22] Fengnian XIA et al. “Two-dimensional material nanophotonics”. In : *Nature Photonics* (2014).
- [23] Xing ZHOU et al. “Booming development of group IV–VI semiconductors : Fresh blood of 2D family”. In : *Advanced Science* 3.12 (2016), p. 1600177.
- [24] X WANG et al. “Sub-angstrom characterization of structural origin for high in-plane anisotropy in 2D GeS₂”. In : *ACS Nano* 14.4 (2020).
- [25] Madani LABED et al. “Rutile germanium dioxide : An emerging ultrawide bandgap semiconductor for power device applications—A review”. In : *Materials Today* (2025).
- [26] M MADON et al. “A vibrational study of phase transitions among the GeO₂ polymorphs”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 18.1 (1991), p. 7-18.
- [27] “Rutile GeO₂ : An ultrawide-band-gap semiconductor with ambipolar doping”. In : *Applied Physics Letters* 114.10 (2019).
- [28] Julian HAINES et al. “Structural evolution of rutile-type and CaCl₂-type germanium dioxide at high pressure”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 27 (2000), p. 575-582.
- [29] Matthieu MICOULAUT, L CORMIER et GS HENDERSON. “The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 18.45 (2006), R753.
- [30] H WANG et al. “Phase transformation in nanocrystalline α -quartz GeO₂ up to 51.5 GPa”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 18.48 (2006), p. 10817.
- [31] XC WU et al. “Preparation and photoluminescence properties of crystalline GeO₂ nanowires”. In : *Chemical Physics Letters* 349.3-4 (2001), p. 210-214.
- [32] Zhanjun GU et al. “Three-dimensional germanium oxide nanowire networks”. In : *Crystal Growth and Design* 9.1 (2009), p. 35-39.
- [33] Z JIANG et al. “GeO₂ nanotubes and nanorods synthesized by vapor phase reactions”. In : *Materials Letters* 59.4 (2005), p. 416-419.
- [34] P VISWANATHAMURTHI et al. “GeO₂ fibers : Preparation, morphology and photoluminescence property”. In : *Journal of Chemical Physics* 121.1 (2004), p. 441-445.

- [35] Adrián Leandro LEWANDOWSKI et al. “Atomic structure of a metal-supported two-dimensional germania film”. In : *Physical Review B* 97.11 (2018), p. 115406.
- [36] Bao Yue ZHANG et al. “Hexagonal metal oxide monolayers derived from the metal–gas interface”. In : *Nature Materials* 20.8 (2021), p. 1073-1078.
- [37] Verónica MONTES-GARCÍA et Paolo SAMORÌ. “Janus 2D materials via asymmetric molecular functionalization”. In : *Chemical Science* 13.2 (2022), p. 315-328.
- [38] Wen-Jin YIN et al. “Recent advances in low-dimensional Janus materials : theoretical and simulation perspectives”. In : *Materials Advances* 2.23 (2021), p. 7543-7558.
- [39] Xiaoyong YANG et al. “An emerging Janus MoSeTe material for potential applications in optoelectronic devices”. In : *Journal of Materials Chemistry C* 7.39 (2019), p. 12312-12320.
- [40] Zengying MA et al. “Recent progress in group-III metal chalcogenide based Janus materials : from properties to potential applications”. In : *Journal of Materials Chemistry C* 11.47 (2023), p. 16439-16451.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) constitue l'une des méthodes théoriques les plus puissantes et les plus utilisées en physique de la matière condensée, en chimie quantique et en science des matériaux. Dans ce chapitre, nous présenterons les fondements de cette théorie. La DFT permet de prédire avec une précision remarquable différentes propriétés fondamentales des matériaux sans recourir à des paramètres empiriques. Nous montrons que la DFT simplifie le problème complexe d'un système à plusieurs corps (électrons et noyaux) en le réduisant à l'étude d'un système mono-électronique dans un potentiel effectif, via les équations de Kohn-Sham. Les applications de la DFT englobent un champ d'application vaste, incluant la prédiction de structures cristallines, la densité de charge, la magnétisation, les spectres de phonons (vibrations du réseau cristallin), et bien d'autres propriétés dynamiques.

2.2 Équation de Schrödinger

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

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.1)$$

Où :

- $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien du système à plusieurs corps.
- $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde dépendante des coordonnées :
 - ◇ Électroniques $\{\mathbf{r}_i\}$ avec : $\{\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_{N_e}\}$.

◇ Et nucléaires $\{\mathbf{R}_I\}$ avec : $\{\mathbf{R}_I\} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_{N_n}\}$.

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

— N_e et N_n sont le nombre total des électrons et des noyaux dans le système respectivement.

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

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.3)$$

Où :

1. $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des N_e électrons de masse m .
2. $\hat{T}_n$ est l'énergie cinétique des N_n noyaux de masse M .
3. $\hat{V}_{e-e}$ est l'énergie potentielle de répulsion électron-électron.
4. $\hat{V}_{n-e}$ est l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron.
5. $\hat{V}_{n-n}$ est l'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau.

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

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible en raison du nombre élevé de degrés de liberté ($3N_e + 3N_n$), ce qui rend nécessaire le recours à des approximations.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] repose sur la considération des noyaux atomiques comme des charges ponctuelles immobiles. Cette simplification cruciale s'appuie sur la disparité de masse significative entre les noyaux et les électrons. En effet, la masse beaucoup plus importante des noyaux implique un mouvement considérablement plus lent en comparaison avec la dynamique rapide des électrons. Forts de cette observation, Born et Oppenheimer proposèrent de simplifier l'équation de Schrödinger en négligeant le terme associé à l'énergie cinétique des noyaux. Parallèlement, le terme décrivant l'interaction électrostatique répulsive entre les noyaux devient alors une constante. L'interaction attractive entre les électrons et les noyaux est quant à elle traitée comme une énergie potentielle externe, notée $\hat{V}_{\text{ext}}$. En conséquence de ces approximations, le mouvement des électrons se trouve effectivement découplé du mouvement des noyaux, simplifiant considérablement le traitement théorique des différents systèmes. L'opérateur Hamiltonien $\hat{H}_{\text{elec}}$ des électrons s'écrit alors :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (2.5)$$

Où :

- $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons.
- $\hat{V}_{e-e}$ est l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron.
- $\hat{V}_{\text{ext}}$ est l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux.

La fonction d'onde totale du système $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ est exprimée comme le produit de deux fonctions d'onde distinctes. La première, notée $\phi(\{\mathbf{R}_I\})$, décrit le comportement des noyaux, la seconde, $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$, représente la fonction d'onde des électrons. Ainsi, la fonction d'onde totale du système peut s'écrire comme :

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \phi(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.6)$$

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

$$\hat{H}_{\text{elec}}\psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{\text{tot}} \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.7)$$

Où :

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

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit la complexité du problème initial à la résolution de l'équation (2.7), qui décrit le mouvement de N_e électrons interagissant mutuellement tout en évoluant sous l'influence du potentiel externe créé par les noyaux. Bien que cette simplification soit significative, la résolution exacte d'une équation à $3N_e$ variables demeure une tâche inabordable en pratique, soulignant la nécessité d'introduire d'autres approximations.

2.4 Approximation de Hartree-Fock

2.4.1 Approximation de Hartree

Également nommée approximation orbitale, cette méthode proposée par Hartree en 1928 [3] simplifie radicalement la description quantique des systèmes multi-électroniques. Elle suppose que chaque électron évolue indépendamment dans un champ moyen généré par les autres électrons et les noyaux fixes. Ainsi, les interactions complexes de paires électron-électron sont remplacées par un potentiel électrostatique moyen, préservant uniquement le terme d'énergie

potentielle des noyaux dans l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde à N_e électrons devient alors un produit de N fonctions d'onde mono-électroniques, appelée fonction d'onde de Hartree, dont l'expression est :

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.8)$$

L'équation de Schrödinger mono-électronique dans l'approche de Hartree, définie dans les unités atomiques ($\hbar = m = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), s'écrit :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

Où :

- $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$: est l'énergie cinétique d'un électron.
- $-\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$: est le potentiel d'attraction électron-noyaux, noté $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$.
- $\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$: est l'énergie de Hartree (interaction moyenne avec les autres électrons), noté $V_H(\mathbf{r})$.
- $n(\mathbf{r}')$: est la densité électronique des $(N - 1)$ électrons (hors électron i).

2.4.2 Approximation de Hartree-Fock

Pour satisfaire le principe d'anti-symétrie exigeant que la fonction d'onde change de signe lors de la permutation de deux électrons, Fock introduisit le déterminant de Slater [4, 5]. Ce dernier, construit à partir de spin-orbitales (fonctions mono-électroniques), décrit les systèmes où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale combine une fonction spatiale dépendant des coordonnées de l'électron et une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées :

$$\alpha(\sigma) = 1/2 \text{ ou } \beta(\sigma) = -1/2.$$

Dans un système à N électrons appariés, la densité de spin totale est nulle, garantissant une symétrie entre ces états de spin. Concrètement, une paire d'électrons partage la même orbitale spatiale $\psi_i(r_i)$, mais avec des spins α et β distincts. Ainsi, le déterminant poly-électronique d'un système à N électrons intègre $N/2$ orbitales spatiales $\psi_1(r), \psi_2(r), \dots, \psi_{N/2}(r)$, chaque orbitale étant associée à deux spin-orbitales de spins opposés. Cette construction respecte automatiquement le principe de Pauli : deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même région spatiale. La fonction d'onde poly-électronique s'écrit alors sous la forme :

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(1) & \phi_{N/2}\beta(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1\alpha(n) & \phi_1\beta(n) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(n) & \phi_{N/2}\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Avec :

- $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la facteur de normalisation.

La théorie de Hartree-Fock s'appuie sur le principe variationnel [6], qui atteste que la fonction d'onde de l'état fondamentale correspond à la valeur de l'énergie de l'état le plus stable.

2.5 Fondement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une méthode puissante pour résoudre le problème à plusieurs corps en physique quantique, en particulier pour les systèmes d'électrons en interaction. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [7], qui ont révolutionné la manière dont on aborde les calculs de la structure électronique.

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

◇ Théorème 1 :

Le premier théorème établit que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, présent dans l'hamiltonien d'un système, est déterminé à une constante additive près par la densité électronique de l'état fondamental. Plus précisément, l'énergie totale du système dans cet état fondamental s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, selon la relation :

$$E = E[n(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

◇ Théorème 2 :

Le second théorème, établit l'existence d'une fonctionnelle $E[n(r)]$, indépendante du potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, qui décrit l'énergie minimale du système en fonction de la densité électronique $n(r)$. Cette densité correspond précisément à celle de l'état fondamental (notée $n_{\text{fond}}(r)$), dont la fonctionnelle énergétique associée s'exprime formellement comme suit :

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

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

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

- $T[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique.
- $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron.

La connaissance de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ permettrait de déterminer l'énergie totale du système et les propriétés de son état fondamental. Cependant, sa complexité rend son approximation difficile en pratique, nécessitant le développement d'approximations supplémentaires.

2.6 Équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction qui possède une densité électronique $n(r)$ identique à celle du système réel, en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [4].

La minimisation de la fonctionnelle d'énergie par rapport à la densité électronique donne lieu à un problème de valeurs propres, appelé l'équation de Kohn-Sham qui prend la forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Le potentiel effectif V_{eff} est donné par :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

Avec V_{xc} le potentiel d'échange-corrélation défini par :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.16)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamentale sur laquelle sont basés tous les calculs de type DFT.

2.7 Principe du cycle auto-cohérent

Un processus auto-cohérent est utilisé pour résoudre l'équation de Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce processus est essentiel pour déterminer la densité électronique de l'état fondamental d'un système, à partir de laquelle on peut calculer d'autres propriétés physiques.

Voici les étapes de ce processus auto-cohérent :

◇ **Choix de la densité de charge initiale :**

Une densité de charge initiale $n_0(r)$ est choisie pour démarrer le processus itératif. Cette densité est souvent construite par superposition de densités atomiques, c'est-à-dire en additionnant les densités électroniques des atomes isolés placés aux positions du système étudié.

◇ **Calcul du potentiel effectif :**

Cette densité initiale sert de point de départ pour calculer le potentiel effectif V_{eff} , qui dépend de la densité électronique.

◇ **Résolution de l'équation de Kohn-Sham :**

Dans cette étape, on résout les équations de Kohn-Sham en déterminant les $\phi_i(r)$ des états occupés et on calcule la nouvelle densité puis on compare cette densité calculée 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.

◇ **Itérations jusqu'à convergence :**

Le processus est répété jusqu'à ce que la densité électronique et l'énergie totale convergent, c'est-à-dire jusqu'à ce que les changements entre deux itérations successives soient inférieurs à un seuil prédéfini.

◇ **Obtention de la densité de l'état fondamental :**

Une fois la convergence atteinte, la densité électronique obtenue $n(r)$ est considérée comme la densité de l'état fondamental du système.

◇ **Calcul des propriétés physiques :**

Cette densité permet de calculer d'autres propriétés physiques, telles que :

- L'énergie totale du système.
- La structure de bandes électroniques.
- La densité d'états électroniques.
- Les propriétés optiques, magnétiques, ou de transport.

Ce processus itératif garantit une solution auto-cohérente pour la densité électronique et les propriétés associés du système.

Le schéma suivant résume le cycle auto-cohérent :

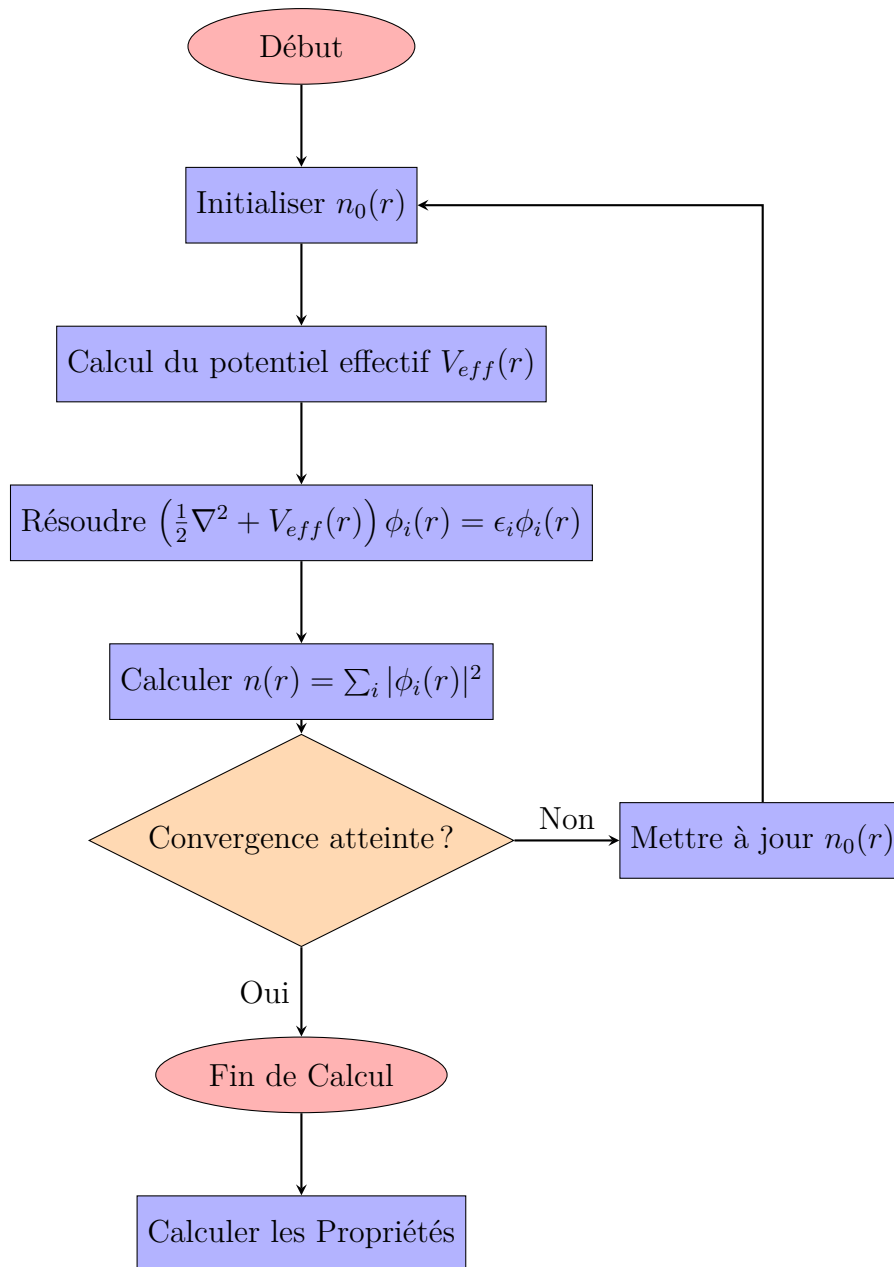


FIGURE 2.1 – Organigramme du calcul auto-cohérent.

2.8 Approximations d'échange et de corrélation

2.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [8] est l'une des premières méthodes les plus couramment utilisées pour décrire l'interaction d'échange-corrélation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle repose sur une hypothèse simple mais puissante : l'énergie d'échange-corrélation en un point donné de l'espace est égale à celle d'un gaz d'électrons homogène ayant la même densité électronique $n(r)$ que le système réel en ce point. L'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz électronique homogène est :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[n] d^3r \quad (2.18)$$

L'énergie d'échange-corrélation par électron ϵ_{xc}^{LDA} dans un gaz électronique homogène de densité $n(r)$ peut être calculée à l'aide de diverses formules analytiques paramétrées, telles que celles proposées par Hedin-Lundqvist [9], Barth-Hedin [10], Vosko-Wilk-Nusair [11], Ceperley-Alder [12] et Perdew-Zunger [13].

Cependant, bien qu'elle soit efficace pour une large gamme de matériaux, elle présente des lacunes significatives dans la description des systèmes où les électrons des sous-couches d et f jouent un rôle important. Elle a aussi tendance à surestimer les énergies de liaison [14].

Une méthode couramment utilisée est l'approximation de la densité de spin local (LSDA, pour Local Spin Density Approximation). Pour un système contenant des électrons appariés, cette approche nécessite de distinguer entre les deux états de spin possibles (spin haut et spin bas) dans la formulation de la densité électronique.

Dans ce cadre, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors comme :

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) d^3r \quad (2.19)$$

2.8.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) représente une amélioration par rapport à l'approximation de la densité locale (LDA) dans la description de l'interaction d'échange-corrélation en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Alors que la LDA suppose que la densité électronique est localement homogène, la GGA incorpore explicitement la non-uniformité de la densité via une dépendance au gradient de densité $\nabla n(r)$. Cette approche permet une description plus précise des systèmes présentant des variations rapides de densité électronique, tels que les molécules, les surfaces ou les interfaces [8].

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) f_{xc}[n, \nabla n] d^3r \quad (2.20)$$

Avec :

— $f_{xc}[n, \nabla n]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Pour inclure le spin des électrons, $E_{xc}^{GGA}[n]$ est exprimée par :

$$E_{xc}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \int n(r) f_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}] d^3r \quad (2.21)$$

Les paramétrisations GGA celles de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15] et de Perdew-Wang (souvent associée à PW91) [16] sont des fonctionnelles d'échange-corrélation largement utilisées. Les approximations LDA et GGA présentent une limitation importante dans la description des semi-conducteurs et isolants, elles sous-estiment systématiquement la bande interdite (gap énergétique).

Cette sous-estimation systématique du gap énergétiques explique la nécessité de recourir à des fonctionnelles plus sophistiquées, comme les fonctionnelles hybrides, pour calculer avec précision les propriétés électroniques des matériaux.

2.8.3 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides constituent une classe importante de fonctionnelles d'échange-corrélation en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elles combinent une fonctionnelle GGA standard avec une fraction d'échange exact issu de la théorie Hartree-Fock. Cette approche s'appuie sur une formulation *ab initio* précise pour l'énergie d'échange-corrélation.

Parmi ces fonctionnelles, la fonctionnelle hybride screened de Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [17] a été spécifiquement développée pour améliorer l'efficacité des calculs dans les systèmes à l'état solide. Son expression formelle peut s'écrire :

$$E_{xc}^{HSE} = \beta E_x^{HF,cp}(\omega) + (1 - \beta) E_x^{PBE,cp}(\omega) + E_x^{PBE,lp}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.22)$$

Dans la fonctionnelle HSE06, deux paramètres clés contrôlent les contributions électroniques [18, 19] :

1. Le paramètre de mélange ($\beta = 0.25$) détermine la proportion d'échange Hartree-Fock incorporée dans la partie à courte portée de l'échange PBE.
2. Le paramètre de screening ($\omega = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) fixe la séparation entre les contributions à courte portée (c_p) et longue portée (l_p).

Spécifiquement, cette fonctionnelle remplace 25 % de l'échange PBE à courte portée par l'échange Hartree-Fock correspondant, tout en conservant l'échange PBE original à longue portée.

2.9 DFT et interactions de van der Waals

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode puissante et largement utilisée pour étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux. Cependant, les approximations locales (LDA et GGA) présentent des limitations importantes dans la description des interactions de van der Waals (vdW), des forces faibles mais cruciales à longue portée.

Pour pallier cette limitation, des fonctionnels de corrélation non locales ont été développées. Contrairement aux approches classiques, ces fonctionnels intègrent explicitement les effets de corrélation à longue portée, offrant ainsi une description plus précise des interactions vdW. Parmi les corrections les plus efficaces figurent les méthodes empiriques DFT-D2 (D2-Grimme) [20] et DFT-D3 (D3-Grimme) [21, 22], qui améliorent significativement la modélisation de ces interactions dans les calculs DFT.

2.10 Théorème de Bloch et son application à la DFT

Le théorème de Bloch a été énoncé par le physicien suisse Felix Bloch en 1929. Ce théorème est fondamental en physique du solide et en mécanique quantique, particulièrement utile pour décrire le comportement des électrons dans un potentiel périodique, comme celui rencontré dans les cristaux. Dans les systèmes cristallins tridimensionnelle, le potentiel effectif est périodique et peut être exprimée sous la forme :

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

Où : $\mathbf{T}$ est un vecteur de translation du réseau cristallin. Le théorème de Bloch stipule que toutes les solutions de l'équation de Kohn-Sham peuvent être écrites sous la forme d'un produit d'une onde plane avec une fonction :

$$\phi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.24)$$

Où :

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

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

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.25)$$

Où :

- $\vec{G}$ est aussi un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin (ZB).

En remplaçant cette expression dans l'équation (2.24), la fonction d'onde mono-électronique s'écrit comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i(\vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.26)$$

La description exacte d'une fonction d'onde mono-électronique nécessiterait théoriquement une infinité d'ondes planes. Cependant, en pratique, on utilise une base finie d'ondes planes, tronquée par une énergie de coupure E_{cut} . Cette énergie seuil permet de sélectionner uniquement les ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ satisfait la condition :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.27)$$

Où :

- m est la masse de l'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 et de temps de calcul.

En raison de la périodicité du réseau cristallin dans l'espace réel, les vecteurs d'onde k (qui décrivent les états électroniques) sont confinés à la première zone de Brillouin (ZB), qui est la maille primitive du réseau réciproque, la (ZB) contient tous les vecteurs k physiquement distincts pour décrire les états électroniques du cristal. En pratique, il est impossible de considérer un nombre infini de points k dans la (ZB). On utilise donc un échantillonnage fini de points k pour représenter la (ZB) de manière discrète ; la méthode la plus couramment utilisée pour cet échantillonnage est le schéma de Monkhorst-Pack [23]. Ce schéma génère une grille uniforme de points k dans la (ZB), permettant une intégration numérique efficace des propriétés électroniques. Sachant que la taille de la maille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque est petit, on aura besoin d'un nombre moins important de points k à intégrer. Dans le cas contraire, plus le réseau direct est de petites dimensions, plus le réseau réciproque est grand, on aura alors un nombre plus important de points k à intégrer dans cette (ZB). De plus, la répartition du nombre de points k dans les trois directions de l'espace k doit être la plus uniforme possible. Si par exemple, si dans les direction k_x et k_y de la maille réciproque, les paramètres de maille sont deux fois plus grandes que celui dans la direction k_z , il faudra utiliser le maillage n_{kx} et n_{ky} points k dans les directions k_x et k_y le double que n_{kz} dans la direction k_z .

2.11 Méthode de calcul

2.11.1 Méthode des pseudo-potentiels

En 1934, Fermi a développé le concept de pseudo-potentiel pour simplifier l'étude des états atomiques dans les couches minces. Son approche consiste à éliminer les états de cœur (électrons internes) des calculs de la structure électronique, remplaçant leur effet par un potentiel fictif. Ce pseudo-potentiel modélise l'écrantage des électrons de cœur. Cette simplification permet de focaliser l'analyse sur les électrons de valence, principaux acteurs des interactions chimiques. Les électrons de cœur, associés aux noyaux, forment alors des ions rigides selon l'approximation du «cœur gelé» [24]. Leur influence est confinée spatialement par un rayon de coupure délimitant la région cœur. Au-delà de cette limite, le pseudo-potentiel reproduit fidèlement le comportement du potentiel réel pour les électrons de valence.

2.11.2 Le formalisme PAW

La méthode PAW (Projector Augmented Wave) [25, 26] repose sur l'utilisation de deux types de fonctions de base : des ondes atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et des ondes planes

dans la région interstitielle. Cette approche implique une séparation de l'espace en deux zones, justifiée par le comportement du potentiel effectif perçu par les électrons de valence. Dans la région interstitielle, où la densité électronique totale est faible, un nombre limité d'ondes planes suffit pour décrire efficacement les états de valence. Cependant, près des cœurs, les fonctions d'ondes oscillent rapidement, générant de fortes variations d'amplitude dans la densité de charge électronique. Ces variations rendent complexe la décomposition de Fourier du potentiel associé, car elles introduisent des composantes à grands vecteurs d'onde. La dualité des bases (ondes planes/ondes atomiques) permet ainsi de traiter séparément ces comportements distincts, en adaptant les outils mathématiques aux spécificités de chaque région spatiale.

2.12 Code de calcul VASP

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [27, 28] est un outil puissant et largement utilisé dans le domaine de la simulation numérique des matériaux. Il repose sur la DFT pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, qui est au cœur des calculs ab initio en se basant sur la méthode des pseudo-potentiels et le formalisme PAW.

2.12.1 Description du code VASP

- ◇ VASP utilise la DFT pour modéliser les propriétés électroniques et structurales des matériaux.
- ◇ L'équation de Kohn-Sham est résolue de manière auto-cohérente pour obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système dans l'état fondamental.
- ◇ Les fonctions d'onde électroniques sont développées dans une base d'ondes planes. Cette base est définie par une énergie de coupure (E_{cut}), qui détermine le nombre d'ondes planes incluses dans le calcul.
- ◇ Le choix de l'énergie de coupure est crucial : une valeur trop faible peut conduire à des résultats imprécis, tandis qu'une valeur trop élevée augmente le temps de calcul. Dans notre étude, ce paramètre a été soigneusement choisi pour équilibrer précision et efficacité.
- ◇ Les propriétés électroniques sont évaluées sur un ensemble de points k dans la première zone de Brillouin. Chaque point k contribue au potentiel électronique et à la densité électronique totale.
- ◇ Pour intégrer les propriétés électroniques sur la zone de Brillouin, une grille de points k est générée. La méthode de Monkhorst-Pack est couramment utilisée pour créer cette grille de manière systématique et efficace.

2.12.2 Les fichiers principaux du code VASP

Le code VASP utilise 4 fichiers d'entrée :

- ◇ Le fichier POSCAR contient toutes les informations nécessaires pour décrire la structure cristalline du matériau étudié (le type de réseau de la maille directe, les paramètres de la maille, les composantes des vecteurs fondamentaux, ainsi que le type d'atomes présents dans cette structure et leurs positions relatives dans la maille).
- ◇ Le fichier POTCAR décrit les pseudo-potentiels des différents types d'atomes du matériau à étudier, selon l'approximation LDA ou GGA choisie.
- ◇ Le fichier 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.
- ◇ Le fichier INCAR est le fichier principal, il contient les paramètres essentiels du calcul demandé.

Différents fichiers de sortie sont affichés à la fin selon le calcul demandé parmi lesquels :

- ◇ Le fichier OUTCAR contient tous les résultats essentiels relatives aux simulations, notamment l'énergie totale du système, les forces, ainsi que le moment dipolaire et d'autres selon le calcul demandé.
- ◇ Le fichier CONTCAR contient les positions finales des atomes dans la maille du matériau après la simulation de relaxation.
- ◇ Le fichier OSZICAR contient l'énergie finale du système après convergence des calculs.
- ◇ vasprun.xml est un fichier de sortie dans le format xml, qui contient tous les résultats obtenus dans le calcul demandé, à exception de la densité électronique et la fonction d'onde.

Un exemple d'un calcul du code VASP est présenté dans la figure (2.2).

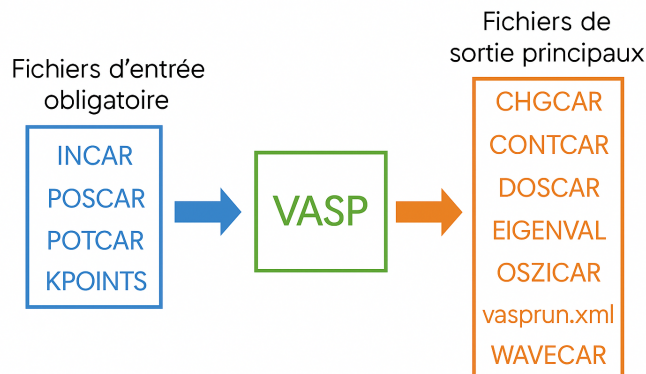


FIGURE 2.2 – Exemple d'un organigramme de calcul du code VASP.

Bibliographie de chapitre 2

- [1] E SCHRÖDINGER. “Quantisierung also eigenwert problem Teil I”. In : *Annalen der Physik* 79.4 (1926), p. 361-376.
- [2] M BORN et R OPPENHEIMER. “Zur quantentheorie der molekeln annalen der physik, v. 84”. In : (1927).
- [3] DR HARTREE. “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and Methods”. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 24. 1. Cambridge University Press (CUP). 1928, p. 89-110.
- [4] JC SLATER. “A simplification of the Hartree-Fock method”. In : *Physical Review* 81.3 (1951), p. 385-390.
- [5] Yu V NOVOZHILOV et V Yu NOVOZHILOV. “Works of Vladimir Aleksandrovich Fock in quantum field theory (On the centennial of the birth of VA Fock)”. In : *Theoretical and Mathematical Physics* 120.3 (1999), p. 1150-1163.
- [6] A SZABO et NS OSTLUND. “Modern quantum chemistry, McGraw-Hill, New York”. In : (1982).
- [7] P HOHENBERG et W KOHN. “Inhomogeneous electron gas”. In : *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871.
- [8] W KOHN et LJ SHAM. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. In : *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138.
- [9] Lars HEDIN et Bengt I LUNDQVIST. “Explicit local exchange-correlation potentials”. In : *Journal of Physics C : Solid state physics* 4.14 (1971), p. 2064.
- [10] Ulf VON BARTH et Lars HEDIN. “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i”. In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 5.13 (1972), p. 1629.
- [11] Seymour H VOSKO, Leslie WILK et Marwan NUSAIR. “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis”. In : *Canadian Journal of physics* 58.8 (1980), p. 1200-1211.
- [12] DM CEPERLEY et BJ ALDER. “Ground state of the electron gas by a stochastic method”. In : *Physical Review Letters* 45.7 (1980), p. 566-569.
- [13] JP PERDEW et Alex ZUNGER. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. In : *Physical Review B* 23.10 (1981), p. 5048-5079.
- [14] Wolfram KOCH et Max C HOLTHAUSEN. “A chemist’s guide to density functional theory”. In : *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory* (2001), p. 165.
- [15] John P PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. In : *Physical Review Letters* 77.18 (1996), p. 3865-3868.

- [16] John P PERDEW et Yue WANG. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. In : *Physical Review B* 45.23 (1992), p. 13244-13249.
- [17] Benjamin G JANESKO, Thomas M HENDERSON et Gustavo E SCUSERIA. “Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.3 (2009), p. 443-454.
- [18] Jochen HEYD, Gustavo E SCUSERIA et Matthias ERNZERHOF. “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”. In : *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (2003), p. 8207-8215.
- [19] Melissa J LUCERO, Thomas M HENDERSON et Gustavo E SCUSERIA. “Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 24.14 (2012), p. 145504.
- [20] Stefan GRIMME. “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction.” In : *Journal of Computational Chemistry* 27.15 (2006).
- [21] S GRIMME et al. “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu.” In : *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (2010), p. 154104-154104.
- [22] S GRIMME, S EHRLICH et L GOERIGK. “Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory.” In : *Journal of Computational Chemistry* 32.7 (2011), p. 1456-1465.
- [23] Hendrik J MONKHORST et James D PACK. “Special points for Brillouin-zone integrations”. In : *Physical Review B* 13.12 (1976), p. 5188-5192.
- [24] U VON BARTH et CD GELATT. “Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations”. In : *Physical Review B* 21.6 (1980), p. 2222.
- [25] PE BLÖCHL. “Projector augmented-wave method”. In : *Physical Review B* (1994).
- [26] G KRESSE et D JOUBERT. “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”. In : *Physical Review B* 59.3 (1999), p. 1758-1775.
- [27] G KRESSE et J FURTHMÜLLER. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. In : *Physical Review B* 54.16 (1996), p. 11169-11186.
- [28] Jürgen HAFNER et Georg KRESSE. “The vienna ab-initio simulation program VASP : An efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials”. In : *Properties of Complex Inorganic Solids*. Springer, 1997, p. 69-82.

Chapitre 3

Propriétés structurales des monocouches GeS₂ et GeO₂ et du Janus GeSO.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à calculer les propriétés structurales des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO dans leurs structures trigonales. Cette étude portera sur le calcul du paramètre de maille a , les distances interatomiques, l'épaisseur de chaque monocouche ainsi que l'angle principale entre les différents atomes. On procédera aussi à des calculs pour confirmer la stabilité énergétique et mécanique de nos structures, tous les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation (GGA +vdW).

3.2 Calcul des propriétés structurales des monocouches GeS₂ et GeO₂

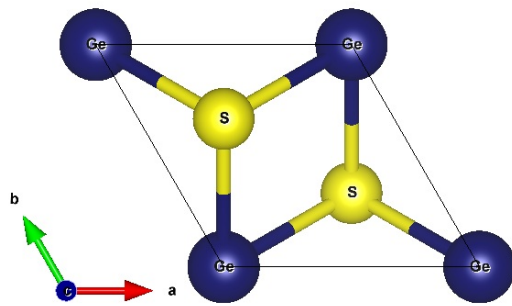
3.2.1 Structures cristallines

Dans une première étape, on calculera les propriétés structurales des monocouches GeS₂ et GeO₂. Pour simuler les deux structures monoatomiques dans le code VASP, on a utilisé une maille fictive trigonale de paramètre $a = b$ et un large paramètre $c = 20 \text{ Å}$ avec $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Les deux mailles primitives des monocouches GeS₂ et GeO₂ sont présentées dans les figures (3.1a) et (3.1b) respectivement.

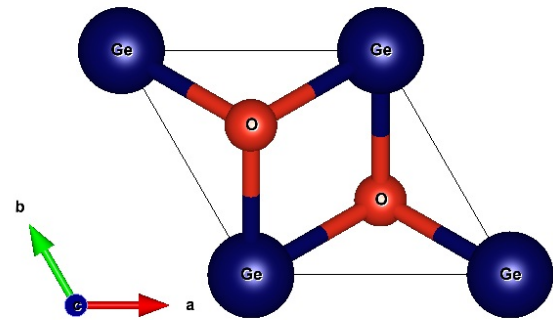
La structure cristalline des monocouches GeS₂ et GeO₂ appartient au groupe d'espace $P\bar{3}m1$ dans la notation d'Hermann Mauguin, D_{3d} dans la notation de Schoenflies, le numéro du groupe d'espace des monocouches est 164.

Une vue de dessus des deux monocouches de GeS_2 et GeO_2 sont présentées dans les figures (3.1c) et (3.1d).

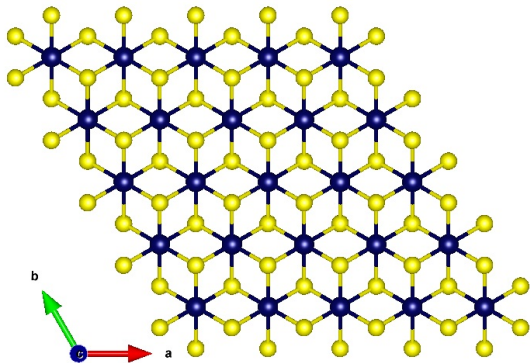
La monocouche GeS_2 (ou GeO_2) est formée d'une couche centrale de germanium sandwichée par deux couches symétriques de soufre (ou d'oxygène) comme illustrée dans les figures (3.1e) et (3.1f).



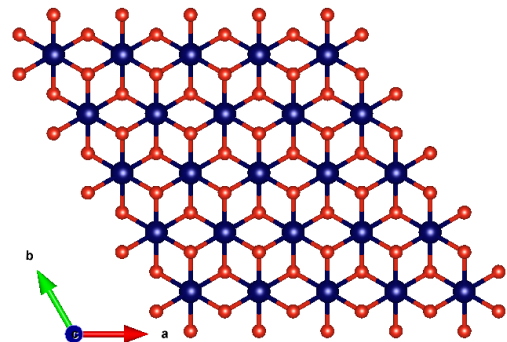
(a) Maille primitive GeS_2



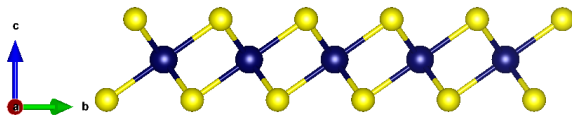
(b) Maille primitive GeO_2



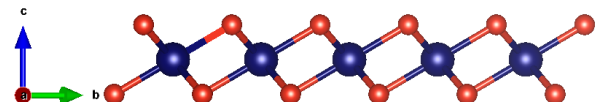
(c) Vue de dessus



(d) Vue de dessus



(e) Vue de face



(f) Vue de face

FIGURE 3.1 – Structures cristallines des monocouches GeS_2 et GeO_2 avec le germanium en bleu, le soufre en jaune et l'oxygène en rouge.

3.2.2 Optimisation des paramètres de calcul

L'optimisation est une étape cruciale précédant une simulation, car elle permet d'atteindre le meilleur compromis entre temps de calcul et précision. Dans notre cas, pour le code VASP, avant d'effectuer les calculs des propriétés des matériaux, il est essentiel de fixer deux paramètres fondamentaux : l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre minimal de points k , correspondant à l'échantillonnage de la première zone de Brillouin ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$).

Optimisation de l'énergie de coupure E_{cut}

Dans VASP, l'énergie de coupure (E_{cut}) correspond à l'énergie cinétique maximale des ondes planes utilisées dans la base d'ondes planes pour décrire les fonctions d'ondes électroniques. Théoriquement, un nombre infini de fonctions de base est nécessaire pour obtenir une solution exacte. Ainsi, plus l'énergie de coupure est élevée, plus la description du système est précise. Cependant, en pratique, cette approche est limitée par les ressources informatiques, car une augmentation significative de E_{cut} entraîne un coût de calcul très élevé. Il est donc nécessaire de déterminer une valeur optimale qui assure un bon compromis entre précision et temps de calcul.

La procédure adoptée pour déterminer l'énergie de coupure utilisée dans nos calculs est la suivante :

- On a utilisé les paramètres de maille $a = 3.44 \text{ \AA}$ et $a = 2.90 \text{ \AA}$ pour GeS₂ et GeO₂ respectivement d'après la référence [1].
- On fixe le maillage de la première zone de Brillouin à $18 \times 18 \times 1$ de points k .
- On fait varier E_{cut} de 200 eV à 600 eV par incrément de 50 eV.
- Pour chaque valeur de E_{cut} , on calcule l'énergie totale pour chaque monocouche.
- À la fin, on trace les deux courbes de l'énergie totale du GeS₂ et GeO₂ en fonction de l'énergie de coupure qui sont présentées dans les figures (3.2a et 3.2b) respectivement.
- L'analyse des deux courbes montre une stabilisation de l'énergie totale à partir de 450 eV. Par conséquent, cette valeur sera utilisée pour calculer toutes les propriétés de ces matériaux.

Optimisation du nombre de points $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$

Le nombre de points k correspond aux points de l'espace réciproque utilisé pour effectuer les intégrations dans la première zone de Brillouin. Pour optimiser le nombre de points k :

- On fixe l'énergie de coupure à 450 eV.
- On fait varier le nombre de points k selon la méthode de Monkhorst-Pack de $6 \times 6 \times 1$ à $24 \times 24 \times 1$ par incrément de 3.
- On calcule à chaque fois l'énergie totale pour les deux structures et on trace la courbe de l'énergie totale en fonction de $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ pour chaque monocouche.

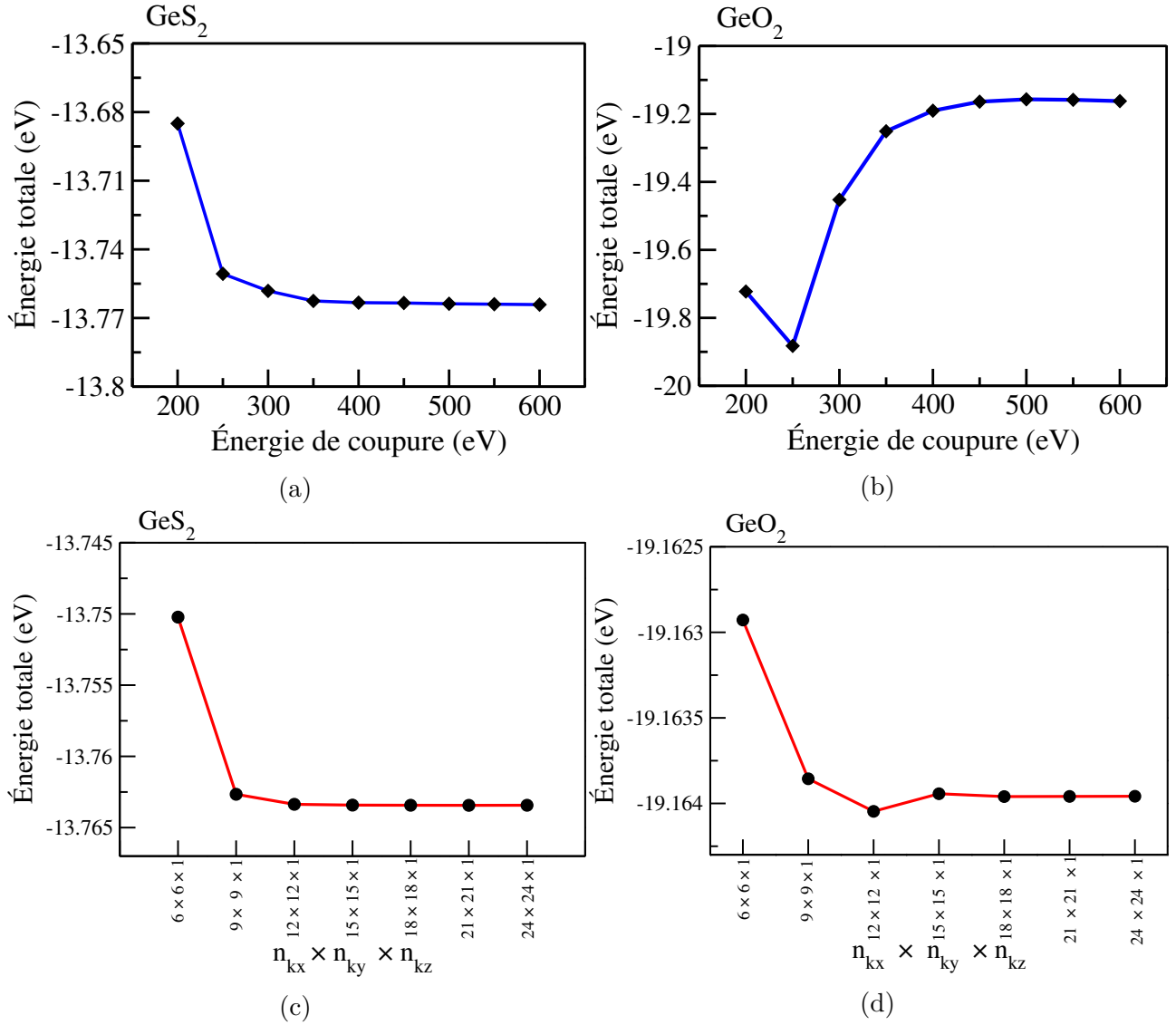


FIGURE 3.2 – (a-b) : Énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des monocouches GeS₂ et GeO₂, (c-d) : Énergie totale en fonction du nombre de points $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$.

Les résultats de calcul sont présentés dans les figures (3.2c et 3.2d). On observe que les courbes se stabilisent à partir du nombre de point k (18×18×1). Par conséquent, cette valeur sera utilisée pour calculer toutes les propriétés de nos matériaux.

Les paramètres optimisés de E_{cut} et $k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ sont résumés dans le tableau (3.1).

TABLEAU 3.1 – Paramètres de calcul utilisés pour GeS₂ et GeO₂.

Matériau	L'énergie de coupure E_{cut} (eV)	$k = n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$
GeS ₂	450	18 × 18 × 1
GeO ₂	450	18 × 18 × 1

3.2.3 Calcul des paramètres structuraux

Dans cette partie, les paramètres structuraux calculés incluront :

1. Le paramètre de maille a .
2. La longueur des liaisons d_{Ge-S} et d_{Ge-O} entre les atomes de germanium et les atomes de soufre et les atomes d'oxygène respectivement.
3. L'épaisseur d de chaque monocouche.
4. Les angles θ_{S-Ge-S} et θ_{O-Ge-O} .

Pour déterminer le paramètre de maille a :

- On fait varier le paramètre de maille autour de $a = 3.440 \text{ \AA}$ et $a = 2.900 \text{ \AA}$ pour GeS₂ et GeO₂ respectivement par incrément de 0.1 $\text{\AA}$.
- On calcule pour chaque valeur du paramètre a l'énergie totale correspondante.
- On trace pour chaque monocouche la courbe de l'énergie totale en fonction du paramètre a en l'ajustant à l'équation d'état de Murnaghan [2] :

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

Où :

- ◇ 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 maille à l'état fondamental.
- ◇ B_0 et B'_0 sont des constantes.
- Les courbes de calculs obtenues pour GeS₂ et GeO₂ sont présentées dans les figures (3.3a) et (3.3b) respectivement.
- Les paramètres de maille fondamentaux obtenus sont :

$$a_{GeS_2} = 3.445 \text{ \AA} \text{ et } a_{GeO_2} = 2.910 \text{ \AA}.$$

- Pour ces deux paramètres de mailles, on fait relaxer les positions atomiques de nos deux structures pour obtenir les structures cristallines fondamentales.
- On calcule pour ces deux structures fondamentales l'épaisseur de chaque monocouche d , les distances d_{Ge-S} , d_{Ge-O} et les angles θ_{S-Ge-S} et θ_{O-Ge-O} .

Les résultats de calcul des deux structures sont présentés dans le tableau (3.2) où ils sont comparés avec d'autres résultats théoriques.

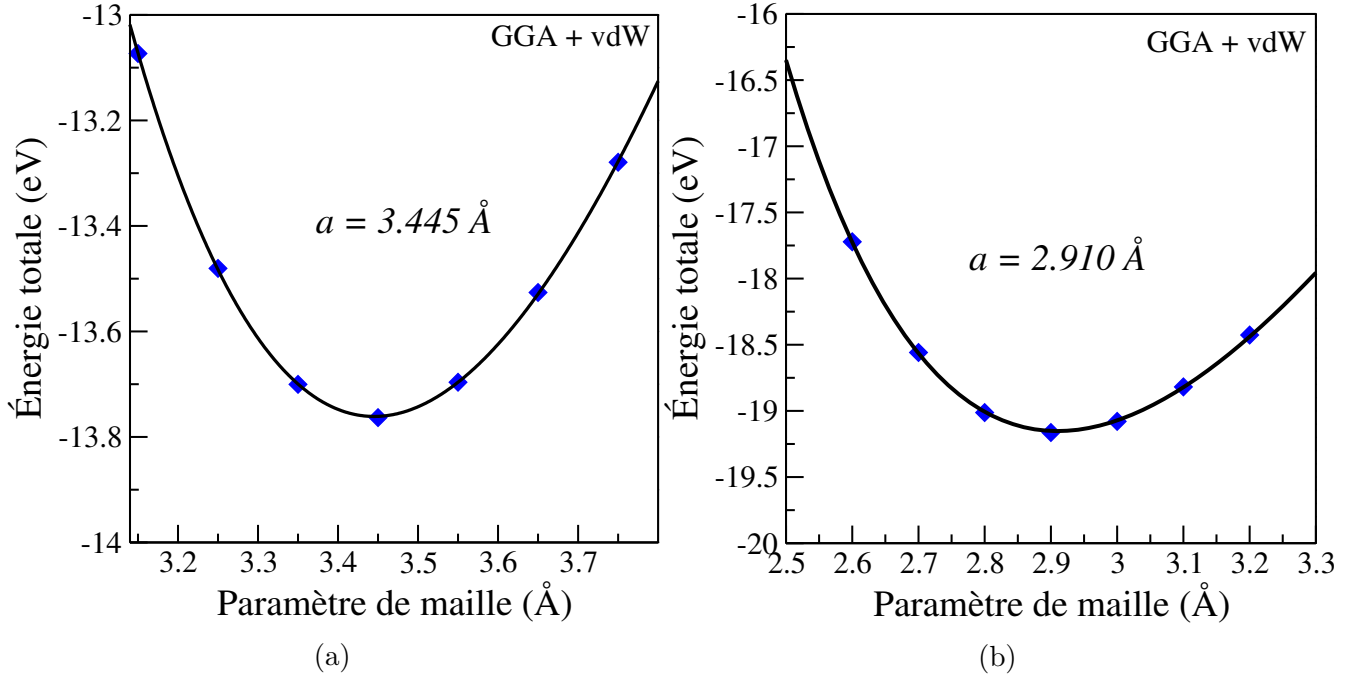


FIGURE 3.3 – Énergie totale en fonction du paramètre de maille a pour : (a) la monocouche GeS₂ et (b) la monocouche GeO₂.

- On remarque que tous nos résultats sont du même ordre de grandeurs que les autres résultats théoriques.
- On remarque que le paramètre de maille a , l'épaisseur d et la longueur de la liaison d_{Ge-O} du GeO₂ sont inférieures à celles du GeS₂. Cette différence est due à la forte interaction entre le germanium et l'oxygène comparée à celle du germanium avec le soufre due à l'électronégativité élevée de l'oxygène (3.50) comparée à celle du soufre (2.44) [3]. Comme conséquence la liaison $Ge-O$ est plus robuste que la liaison $Ge-S$ d'où des paramètres de structures du GeO₂ inférieurs à celle du GeS₂.

TABLEAU 3.2 – Paramètres structuraux calculés des monocouches GeS₂ et GeO₂.

	GeS ₂		GeO ₂	
	Nos résultats	Autres résultats	Nos résultats	Autres résultats
a (Å)	3.445	3.44 ^a , 3.45 ^b	2.910	2.90 ^a
d (Å)	2.796	2.79 ^a , 2.80 ^b	1.97	1.95 ^a
d_{Ge-S} (Å)	2.431	2.43 ^{a,b}	-	-
d_{Ge-O} (Å)	-	-	1.945	1.94 ^a
θ_{S-Ge-S} (°)	89.775	89.73 ^a	-	-
θ_{O-Ge-O} (°)	-	-	83.384	83.04 ^a

^a Ref.[1]

^b Ref.[4]

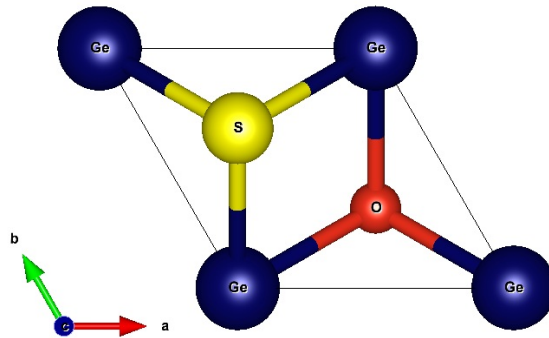
3.3 Calcul des propriétés structurales du Janus GeSO

3.3.1 Structure cristalline du Janus GeSO

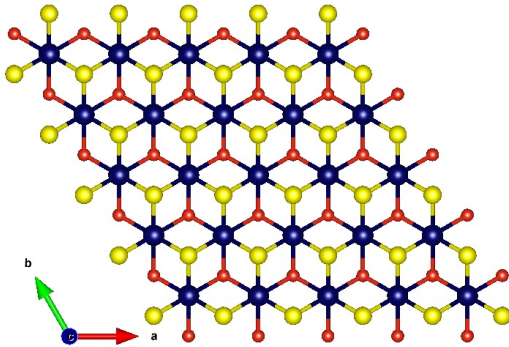
La monocouche Janus GeSO est obtenue à partir des monocouches GeS₂ et GeO₂, en remplaçant la couche inférieure d'atomes de soufre par des atomes d'oxygène. La structure du Janus GeSO est illustrée dans la figure (3.4) sous différentes vues.

La structure du Janus GeSO appartient au groupe d'espace $P3m1$ dans la notation d'Hermann Mauguin, C_{3v} dans la notation de Schoenflies, avec le numéro du groupe d'espace 156.

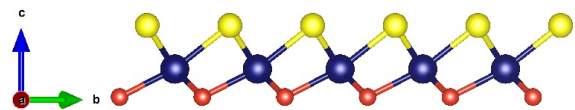
On remarque une asymétrie verticale dans la structure du Janus GeSO par rapport à celles de GeS₂ et GeO₂.



(a) Maille primitive du Janus GeSO



(b) Vue de dessus



(c) Vue de face

FIGURE 3.4 – Structure cristalline du Janus GeSO avec le germanium en bleu, le soufre en jaune et l'oxygène en rouge.

3.3.2 Calcul des paramètres structuraux

Dans cette partie, en utilisant l'approximation (GGA+vdW) et une énergie de coupure E_{cut} de 450 eV et un nombre du points k de $(18 \times 18 \times 1)$, on calcule : le paramètre de maille a , les longueurs des liaisons d_{Ge-S} et d_{Ge-O} entre l'atome de germanium et l'atome de soufre et l'atome d'oxygène respectivement, l'épaisseur d de la monocouche GeSO.

Pour cela, On procède par les étapes suivantes :

- On fait varier le paramètre de maille autour de 3.200 Å par incrément de 0.1 Å.
- Pour chaque valeur du paramètre a , on calcule l'énergie totale correspondante.
- On trace la courbe de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille en l'ajustant par l'équation de Marnaghan (3.1).
- La courbe obtenue est présentée dans la figure (3.5).
- Le paramètre de maille fondamentale obtenue est : $a = 3.192$ Å.
- Pour ce paramètre fondamental, On fait relaxer les positions atomiques du structure Janus afin d'obtenir notre structure fondamentale.
- On calcule à la fin l'épaisseur d de la monocouche, les distances d_{Ge-S} , d_{Ge-O} et l'angle θ_{S-Ge-O} .

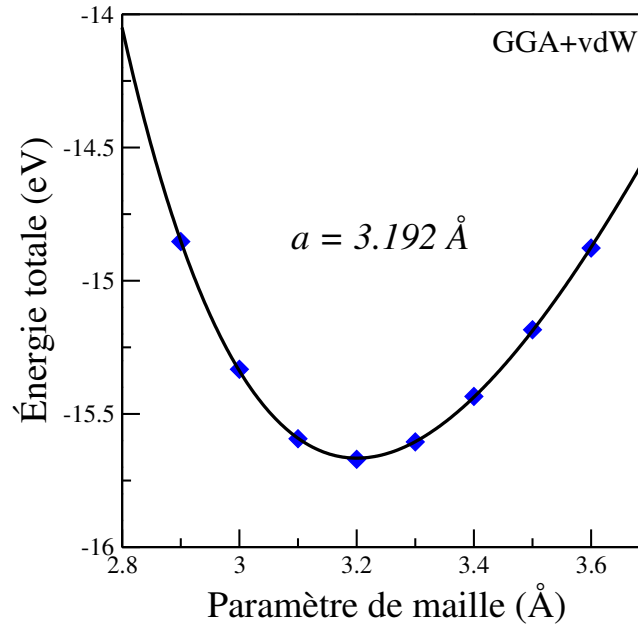


FIGURE 3.5 – Énergie totale en fonction du paramètre de maille a .

Les résultats de calcul des paramètres du Janus GeSO sont présentés dans le tableau (3.3) où ils sont comparés avec des autres résultats théoriques.

On constate que nos résultats sont du même ordre de grandeurs que les autres résultats théoriques.

TABLEAU 3.3 – Paramètres structuraux calculés du Janus GeSO.

	Janus <i>GeSO</i>	
	Nos résultats	Autres résultats ^a
a (Å)	3.192	3.19
d (Å)	2.378	2.36
d_{Ge-S} (Å)	2.344	2.33
d_{Ge-O} (Å)	2.064	2.07
θ_{S-Ge-O} (°)	85.831	88.61

^a Ref.[1]

Dans le tableau (3.4), on a comparé les paramètres structuraux des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO.

TABLEAU 3.4 – Comparaison des paramètres structuraux obtenus.

Composé	a (Å)	d_{Ge-S} (Å)	d_{Ge-O} (Å)	d (Å)
GeS ₂	3.445	2.431	–	2.796
GeO ₂	2.910	–	1.945	1.970
GeSO	3.192	2.344	2.064	2.378

Le Janus GeSO, combinant les deux éléments, présente pour le paramètre de maille a une valeur intermédiaire comparée à celle du GeS₂ et du GeO₂ :

$$a_{GeO_2} = 2.910 \text{ Å} < a_{GeSO} = 3.192 \text{ Å} < a_{GeS_2} = 3.445 \text{ Å}.$$

De même pour l'épaisseur de la monocouche du GeSO qui est intermédiaires entre les valeurs du GeO₂ et du GeS₂ :

$$d_{GeO_2} = 1.970 \text{ Å} < d_{GeSO} = 2.378 \text{ Å} < d_{GeS_2} = 2.796 \text{ Å}.$$

Pour les distances interatomiques, on remarque que la distance d_{Ge-S} pour le Janus a diminuée comparée à celle de la monocouche GeS₂. En contre partie, la distance de la liaison d_{Ge-O} pour le Janus a augmentée comparée à celle de la liaison d_{Ge-O} de la monocouche GeO₂.

3.4 Étude de la stabilité des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO

3.4.1 Énergie de cohésion

Parmi les critères de stabilité d'une structure cristalline est son énergie de cohésion. L'énergie de cohésion E_{coh} [5] est la différence entre l'énergie des atomes libres d'un matériau et l'énergie totale du matériau.

L'énergie de cohésion par atome de la monocouche GeS₂ a pour expression :

$$E_{coh}^{GeS_2} = \frac{(E_{atome}(Ge) + 2 \cdot E_{atome}(S)) - E_{total}}{3} \quad (3.2)$$

Où :

- $E_{coh}^{GeS_2}$ est l'énergie de cohésion par atome.
- E_{total} est l'énergie totale de la structure.
- $E_{atome}(Ge)$ est l'énergie d'un atome isolé de germanium.
- $E_{atome}(S)$ est l'énergie d'un atome isolé de soufre.

Pour la monocouche GeO₂ :

$$E_{coh}^{GeO_2} = \frac{(E_{atome}(Ge) + 2 \cdot E_{atome}(O)) - E_{total}}{3} \quad (3.3)$$

Où :

- $E_{atome}(O)$ est l'énergie d'un atome isolé d'oxygène.

Enfin pour le Janus GeSO :

$$E_{coh}^{GeSO} = \frac{(E_{atome}(Ge) + E_{atome}(S) + E_{atome}(O)) - E_{total}}{3} \quad (3.4)$$

Si l'énergie de cohésion est positive, notre structure est stable. Les résultats de calcul de l'énergie de cohésion des trois structures sont présentés dans le tableau (3.5).

TABLEAU 3.5 – Énergie de cohésion par atome des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO

Monocouche	GeS ₂	GeO ₂	GeSO
Énergie atome Ge(isolé)(eV)	-0.756	-0.756	-0.756
Énergie atome S(isolé)(eV)	-1.077	–	–
Énergie atome O(isolé)(eV)	–	-1.902	–
Énergie totale (eV)	-13.764	-19.164	-15.670
Énergie de cohésion (eV)	3.618	4.868	3.978

Les résultats du calcul montrent que les trois structures sont stables. La structure GeO₂ présente l'énergie de cohésion la plus élevée (4,868 eV), ce qui en fait la plus stable due à la forte interaction entre le germanium (Ge) et l'oxygène (O), dont l'électronégativité élevée favorise des liaisons iono-covalentes robustes. On remarque aussi que l'énergie totale du GeO₂ est la plus élevée ($|-19,164 \text{ eV}|$) confirmant cette cohésion élevée. À l'inverse, GeS₂, avec une énergie de cohésion plus faible (3,618 eV), reflète des liaisons Ge-S moins polarisées. Le soufre (S), moins électronégatif que l'oxygène (O), forme des liaisons avec le germanium (Ge), moins énergétiques et donc moins stables.

Le Janus GeSO combine un atome de S et un atome de O liés à Ge, ce qui lui confère une énergie de cohésion intermédiaire (3,978 eV). Cette valeur traduit un équilibre entre les interactions $Ge - O$ (fortes) et $Ge - S$ (plus faibles). La structure asymétrique de GeSO pourrait induire une polarisation électronique locale, modulant sa stabilité globale. Bien que moins cohésif que GeO₂, ce matériau hybride bénéficie néanmoins de la contribution stabilisatrice des liaisons $Ge - O$, tout en intégrant la flexibilité des liaisons $Ge - S$.

En résumé, la stabilité des composés dépend étroitement des éléments chalcogènes (O ou S) associés à Ge. L'oxygène, par son électronégativité supérieure, génère des liaisons plus énergétiques et stabilisatrices, tandis que le soufre introduit une composante covalente moins cohésive. Le matériau Janus GeSO illustre comment l'hybridation de deux types de liaisons peut offrir des propriétés intermédiaires, ouvrant des perspectives pour des applications nécessitant un compromis entre rigidité et flexibilité structurale.

3.4.2 Étude de la stabilité mécanique

La stabilité mécanique des monocouches de GeS₂ et GeO₂ et Janus GeSO est évaluée à travers le calcul de leurs constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes élastiques sont des paramètres essentiels directement liés à la stabilité mécanique et aux propriétés élastiques du matériau.

Pour nos structures trigonales, la matrice des constantes élastiques est donnée selon la notation de Voigt [6, 7] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Selon la notation de Voigt, il existe initialement quatre constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{22} , C_{12} et C_{66} . Cependant, pour la structure trigonale des monocouches GeS₂, GeO₂ et le Janus GeSO on a : $C_{11} = C_{22}$. C_{66} est donnée par l'expression : $C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$.

Ainsi, seules deux constantes élastiques indépendantes C_{11} et C_{12} sont nécessaires pour décrire le comportement élastique du matériau [8, 9].

Les résultats obtenus pour les constantes élastiques des monocouches GeS₂, GeO₂ et Janus GeSO sont présentés, dans le tableau (3.6).

Les conditions de stabilité mécanique qui doivent être remplies pour nos trois structures trigonales sont [10] :

$$C_{11} > 0 \text{ et } C_{11} > |C_{12}|$$

On remarque que nos trois monocouches vérifient ces critères de stabilité mécanique.

TABLEAU 3.6 – Valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} .

Monocouche	$C_{11}(N.m^{-1})$	$C_{12}(N.m^{-1})$	$C_{66}(N.m^{-1})$
GeS ₂	90.345	22.936	33.704
GeO ₂	173.808	48.8754	63.466
GeSO	98.050	41.629	28.211

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{66} des monocouches GeS₂, GeO₂ et Janus GeSO révèlent des propriétés mécaniques distinctes, directement influencées par leur composition chimique et leur symétrie structurale.

Pour la monocouche GeS₂, les valeurs obtenues traduisent une rigidité moyenne caractérisant par des liaisons $Ge - S$ moins polarisés que celles impliquant de l'oxygène.

La monocouche GeO₂ présente des constantes élastiques presque double de celle de la monocouche GeS₂, due à la forte électronégativité de l'oxygène comparée à celle du soufre qui renforce la liaison $Ge - O$ par rapport à la liaison $Ge - S$.

Les constantes C_{11} et C_{12} pour le Janus GeSO ont des valeurs intermédiaires entre celle des monocouches GeS₂ et GeO₂. Pour la constante élastique C_{66} , on remarque que la valeur calculée du Janus est inférieure à celles des deux monocouches GeS₂ et GeO₂.

Ces monocouches illustrent comment la composition chimique et la symétrie structurale modulent les propriétés élastiques et la stabilité mécanique. Alors que, la monocouche GeO₂ est excellente en terme de rigidité, la monocouche GeS₂ moins rigide et le Janus GeSO qui affirme une rigidité intermédiaire.

Bibliographie de chapitre 3

- [1] Thi-Nga DO et al. “Computational insights into structural, electronic, and optical properties of Janus GeSO monolayer”. In : *RSC Advances* 11.45 (2021), p. 28381-28387.
- [2] Francis Dominic MURNAGHAN. “The compressibility of media under extreme pressures”. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30.9 (1944), p. 244-247.
- [3] A Louis ALLRED et Eugene G ROCHOW. “A scale of electronegativity based on electrostatic force”. In : *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 5.4 (1958), p. 264-268.
- [4] Vo VAN ON et al. “Antiferromagnetic semiconductor nature in a GeS₂ monolayer doped with Mn and Fe transition metals”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 27.3 (2025), p. 1631-1639.
- [5] MT YIN et Marvin L COHEN. “Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations : Application to Si and Ge”. In : *Physical Review B* 26.10 (1982), p. 5668.
- [6] Stephen C COWIN. “Properties of the anisotropic elasticity tensor”. In : *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 42.2 (1989), p. 249-266.
- [7] Nityasagar JENA et al. “Emergence of high piezoelectricity along with robust electron mobility in Janus structures in semiconducting Group IVB dichalcogenide monolayers”. In : *Journal of Materials Chemistry A* 6.48 (2018), p. 24885-24898.
- [8] Karel-Alexander N DUERLOO, Mitchell T ONG et Evan J REED. “Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.19 (2012), p. 2871-2876.
- [9] Kamal CHOUDHARY et al. “Elastic properties of bulk and low-dimensional materials using van der Waals density functional”. In : *Physical Review B* 98.1 (2018), p. 014107.
- [10] Félix MOUHAT et François-Xavier COUDERT. “Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems”. In : *Physical Review B* 90.22 (2014), p. 224104.

Chapitre 4

Propriétés électroniques des monocouches GeS_2 et GeO_2 et du Janus GeSO .

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude comparative des propriétés électroniques des monocouches GeS_2 , GeO_2 et de la structure Janus GeSO . Les calculs réalisés comprennent la structure de bandes (BND), la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états partielles (PDOS) des orbitales électroniques des électrons de valence des atomes du germanium, du soufre et de l'oxygène. Les calculs ont été effectués dans l'approximation (GGA-PBE) et dans l'approximation (HSE06), en prenant en considération l'interaction de van der Waals selon la méthode de DFT-D2 (D2-Grimme).

Une attention particulière est portée sur l'impact de l'asymétrie structurale du Janus GeSO , qui pourrait révéler des interactions entre les caractéristiques du S et du O, surpassant les performances des monocouches symétriques.

Cette exploration vise à enrichir la compréhension des matériaux 2D et à inspirer de nouvelles pistes pour la conception de matériaux sur mesure, où la modulation électronique par ingénierie chimique devient un levier technologique clé.

4.2 Notions élémentaires dans le calcul des propriétés électroniques

4.2.1 Structure de bandes

La structure de bandes, fondement de la physique des solides, permet d'expliquer la plupart de propriétés électroniques des matériaux en décrivant l'organisation des états énergétiques

électroniques dans un cristal périodique. Dans la première zone de Brillouin, ces états forment des bandes d'énergie distinctes : la bande de valence (BV) (peuplée d'états occupés par des électrons de valence) et la bande de conduction (BC) (constituée d'états inoccupés, accessibles sous excitation). Selon leur relation spatiale, les matériaux se classent en trois catégories : les métaux, où bandes de valence et conduction se chevauchent, permettant une conduction libre des électrons ; les semi-conducteurs, caractérisés par une bande interdite inférieure à 6 eV ; et les isolants, séparés par une large bande interdite (> 6 eV), bloquant tout transport électronique.

Dans un cristal périodique, les états énergétiques d'un électron sont décrits par des fonctions d'ondes de Bloch $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ où $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau cristallin direct. Les énergies associées à ces états forment des bandes $E_n(\mathbf{k})$, continues en fonction du vecteur $\mathbf{k}$ dans l'espace réciproque.

L'indice n distingue les différentes bandes d'énergie, tandis que la variable $\mathbf{k}$, continue, parcourt l'espace réciproque. Cette dernière est cependant restreinte à la première zone de Brillouin.

4.2.2 Première zone de Brillouin

En physique du solide, la première zone de Brillouin (ZB) correspond à la maille primitive de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque, définie comme le volume minimal permettant de représenter toutes les périodicités du réseau cristallin sans redondance. Cette zone est indispensable pour décrire les propriétés électroniques d'un cristal, car elle intègre la symétrie de translation du réseau, simplifiant l'analyse de la distribution des niveaux d'énergies électroniques [1].

Pour les structures bidimensionnelles étudiées ici (figure 4.1), la première zone de Brillouin adopte une géométrie hexagonale, centrée au point Γ (origine de l'espace réciproque). Les points de haute symétrie principaux critique pour l'analyse des extrema de bande (bande de valence/conduction), sont :

- Γ : centre de la zone (vecteur d'onde $k=0$).
- K : milieu d'une arête hexagonale.
- M : sommet de l'hexagone.

Les coordonnées des principaux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont représentées dans le tableau (4.1).

TABLEAU 4.1 – Coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Points	Coordonnées
Point Γ	$(0;0;0)$
Point M	$(\frac{1}{2};0;0)$
Point K	$(\frac{1}{3};\frac{1}{3};0)$

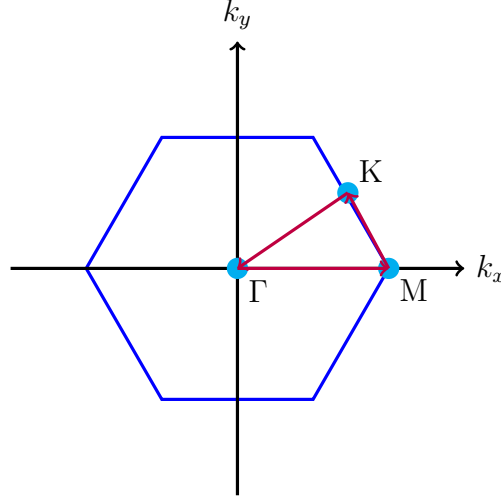


FIGURE 4.1 – Première zone de Brillouin(ZB) des structures étudiées.

4.2.3 Gap direct et gap indirect

Pour les semi-conducteurs et les isolants, le gap énergétique représente la largeur de la bande interdite qui représente la différence d'énergie entre le haut niveau énergétique de la bande de valence (VBM) et le bas niveau énergétique de la bande de conduction (CBM).

On distingue deux types de gap :

- Le gap direct : le VBM et le CBM sont situés au même point k dans la première zone de Brillouin.
- Le gap indirect : le VBM et le CBM sont situés dans deux points différents dans la première zone de Brillouin.

4.2.4 Densités d'états

La densité d'état d'un matériau solide correspond au nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie. Elle caractérise la distribution des niveaux d'énergie accessibles aux électrons, jouent un rôle clé dans la détermination des propriétés électroniques et optiques du matériau.

La densité d'état totale du solide dépend directement de sa structure de bande. On la calcule en sommant les contributions de tous les états électroniques possibles pour chaque bande n et chaque valeur de $\mathbf{k}$ dans la première zone de Brillouin. Elle est définie par [2] :

$$g(E) = \sum_n \int_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{k}}{4(\pi)^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \quad (4.1)$$

Pour approfondir la compréhension des structures de bandes, il est utile de calculer les densités d'états totale et partielles. Ces analyses permettent d'identifier les types d'hybridation entre orbitales électroniques et de déterminer quels états quantiques sont impliqués dans les liaisons chimiques du matériau.

4.3 Détails de calculs

Les calculs des propriétés électroniques ont été effectués en utilisant les paramètres de structures pour les monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO calculés dans le chapitre précédent et qui sont reportés dans le tableau (4.2). Le paramètre c est fixé à $c = 20 \text{ \AA}$. Le critère de convergence de l'énergie totale est de 10^{-5} eV entre deux cycles itératifs consécutifs. La température utilisée dans les calculs est $T = 0 \text{ K}$. L'énergie de coupure E_{cut} est de 450 eV . Le nombre de points k a été fixé à $18 \times 18 \times 1$.

TABLEAU 4.2 – Les paramètres de maille a des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO utilisés dans les calcul des propriétés électroniques.

Matériaux	Paramètres a ($\text{\AA}$)
GeS_2	3.445
GeO_2	2.910
GeSO	3.192

Les structures des bandes d'énergie ont été calculées suivant les principales directions $\Gamma\text{M-MK-K}\Gamma$ de la première zone de Brillouin dans les approximations GGA-PBE et HSE06.

Les densités d'états des composés étudiés ont été obtenues via l'approximation HSE06.

Les numéros atomiques et les configurations électroniques des éléments qui composent nos structures sont présentés dans le tableau (4.3).

TABLEAU 4.3 – Configuration électronique des éléments constituant nos structures.

Élément	Symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration électronique	Nombres des électrons de valence
Germanium	Ge	32	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	4
Soufre	S	16	$1s^22s^22p^63s^23p^4$	6
Oxygène	O	8	$1s^22s^22p^4$	6

Dans nos calculs, on a traité les états $4s$ et $4p$ de l'atome Ge, les états $3s$ et $3p$ pour l'atome S et les états $2s$ et $2p$ pour l'atome O comme électrons de valences soit 4 électrons pour le germanium et 6 électrons pour le soufre et l'oxygène.

Pour les réseaux périodiques et d'après la théorie de Bloch, chaque état électronique dans un réseau cristallin est défini par un couple de paramètres (k, n) : k vecteur d'onde appartenant à la 1^{ère} 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 spins opposés. Si le nombre de spin de l'électron est pris en considération, deux électrons auront, pour la même bande n et pour le même vecteur d'onde k , les nombres quantiques $(k, n, +\frac{1}{2})$ et $(k, n, -\frac{1}{2})$. Dans notre cas,

on n'a pas pris en compte le spin de l'électron, chaque bande de valence contient alors deux électrons ayant les nombres quantiques (k, n) .

La maille primitive du GeS₂ (ou GeO₂) contient 1 atome de Ge et 2 atome de S (ou de O), le nombre des électrons de valence est alors de 16 électrons. Comme on n'a pas pris en compte l'interaction spin-orbite, les électrons de valence seront donc répartis sur 8 bandes de valence, chaque bande contenant 2 électrons.

De même pour le Janus GeSO, la maille primitive contient un atome de Ge, un atome de S et un atome de O ; le nombre des électrons de valence est alors 16 électrons, et le nombre de bandes de valence correspondant est de 8.

4.4 Calcul des propriétés électroniques des monocouches GeS₂ et GeO₂

4.4.1 Structures des bandes

Les résultats des calculs des structures des bandes des monocouches GeS₂ et GeO₂ calculés dans les approximations GGA-PBE et la HSE06, obtenus dans l'intervalle d'énergie entre -6 eV et 6 eV sont schématisés dans la figure (4.2).

Les résultats des bandes d'énergies obtenus pour les approximations GGA-PBE et HSE06 montrent que les monocouches GeS₂ et GeO₂ sont des semi-conducteurs à gap indirect.

Pour la monocouche GeS₂ :

- Les valeurs des gaps indirects calculées sont 0.74 eV et 1.49 eV pour les approximations GGA-PBE et HSE06 respectivement.
- Le haut de la bande de valence (VBM) se trouve entre les points Γ et M au point de coordonnées (0.13 ; 0 ; 0) et (0.15 ; 0 ; 0) dans l'approximation GGA-PBE et HSE06 respectivement.
- Le bas de la bande de conduction se trouve au point M dans les deux approximations GGA-PBE et HSE06.
- Le plus petit gap direct E_g^{direct} se trouve au point M, de valeur 1.16 eV et 1.96 eV pour les approximations GGA-PBE et HSE06 respectivement.

Pour la monocouche GeO₂ :

- Les valeurs des gaps indirects calculées sont 3.59 eV et 5.35 eV pour les approximations GGA-PBE et HSE06 respectivement.
- Le haut de la bande de valence se trouve entre les points Γ et K au point de coordonnées (0.21 ; 0.21 ; 0) dans l'approximation GGA-PBE et HSE06.
- Le bas de la bande de conduction se trouve au point Γ dans les deux approximations.

- Le plus petit gap direct E_g^{direct} se trouve au point Γ , de valeur 4.08 eV et 5.82 eV pour les approximations GGA-PBE et HSE06 respectivement.

Les valeurs des gaps indirects calculés sont présentés dans le tableau (4.4) et comparés avec d'autres résultats théoriques. La valeurs de nos gaps calculées sont du même ordre de grandeurs que les gaps théoriques.

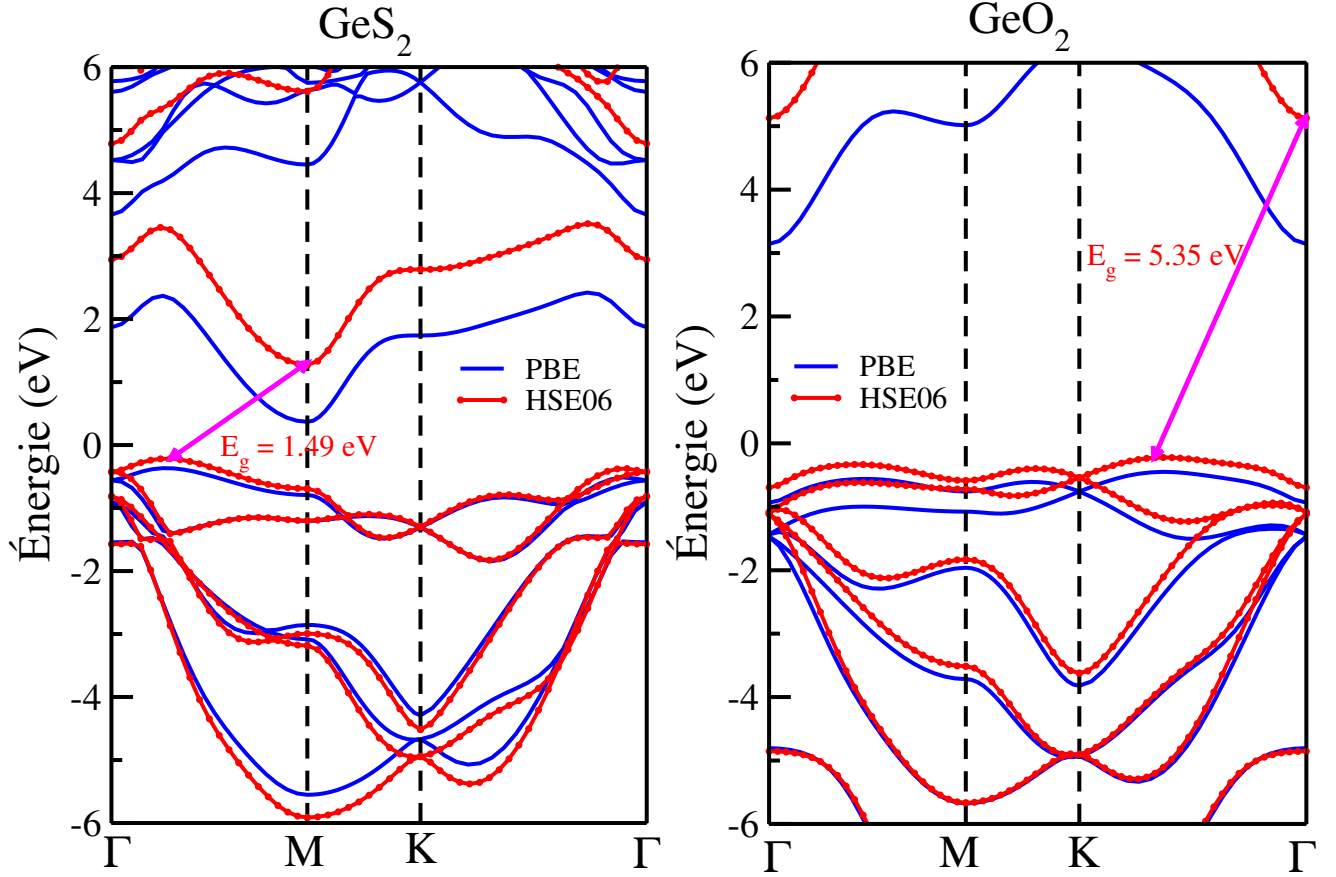


FIGURE 4.2 – Structures des bandes des monocouches GeS₂ et GeO₂ calculées par l'approximations PBE et HSE06.

TABLEAU 4.4 – Comparaison des gaps d'énergie (eV) théoriques.

	Notre résultat		Autres résultats	
	PBE	HSE06	PBE	HSE06
GeS ₂	0.74	1.49	0.74 ^a , 0.73 ^b	1.50 ^a , 1.47 ^b
GeO ₂	3.59	5.35	3.60 ^a	5.40 ^a

^a Ref.[3]

^b Ref.[4]

Comme le montre clairement le tableau (4.4), les valeurs des gaps calculées à l'aide de la méthode HSE06 sont nettement plus élevées que celles obtenues avec la méthode GGA-PBE.

Cette observation est attendue, car l'approximation HSE06 a été spécifiquement conçue pour améliorer les gaps sous-estimer par la GGA.

4.4.2 Densités d'états

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est essentiel d'analyser les courbes de densité d'état totale (DOS) et partielles (PDOS). Ces dernières permettent d'identifier les contributions orbitales spécifiques des atomes, révélant ainsi le type d'hybridation et les états responsables de la liaison chimique.

Dans notre étude, nous avons tracé :

- La densité d'état totale (DOS) dans l'intervalle énergétique $[-9 \text{ eV}, +8 \text{ eV}]$.
- Les densités d'états partielles (PDOS) associées aux orbitales 4s et 4p du germanium (Ge), 3s et 3p du soufre (S), et 2s et 2p de l'oxygène (O).

Les résultats de calculs des densités d'état totale et partielles pour les monocouches GeS₂ et GeO₂ calculées dans l'approximation HSE06 sont présentées dans la figure (4.3).

D'après le TDOS des monocouches GeS₂ et GeO₂, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) des deux monocouches sont séparées par une bande interdite confirmant le type semi-conducteur de nos structures.

Pour la monocouche GeS₂ :

La bande de valence BV est de largeur 17.70 eV séparée de la bande de conduction BC par un gap de 1.49 eV. Cette bande est subdivisée en trois sous-bandes. Notre intervalle d'étude de la bande de valence est $[-9 \text{ eV}; 0 \text{ eV}]$ répartie comme suit :

- La première sous-bande BV₁ comprise entre $[-9 \text{ eV}; -6.50 \text{ eV}]$ est dominée principalement par hybridation des états 4s du Ge, 2s et 2p du S.
- La deuxième sous-bande BV₂ comprise entre $[-6.18 \text{ eV}; -0.31 \text{ eV}]$ peut subdiviser en deux parties : la première partie est comprise entre $[-6.18 \text{ eV}; -2.22 \text{ eV}]$ dominée principalement par une hybridation des états 3p du S et 4p du Ge avec une faible contribution des états 3s du S. La deuxième partie est comprise entre $[-2.22 \text{ eV}; -0.31 \text{ eV}]$ dominée essentiellement par les états 3p du S avec une faible contribution des états 4p du Ge.

La bande de conduction BC est subdivisée en deux sous-bandes BC₁ et BC₂ :

- La première sous-bande du conduction BC₁ comprise entre $[0.96 \text{ eV}; 3.46 \text{ eV}]$, est formée principalement par une forte hybridation des états 3p du S et 4s du Ge, avec une faible contribution des états 3s et 4p du Ge.
- La deuxième sous-bande BC₂ comprise entre $[4.46 \text{ eV}; 8 \text{ eV}]$, formée par une hybridation prononcée des états 4p du Ge, 3p du S et une faible contribution des états 3s de l'atome S.

En résumé, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont dominés par les états 3p du S.

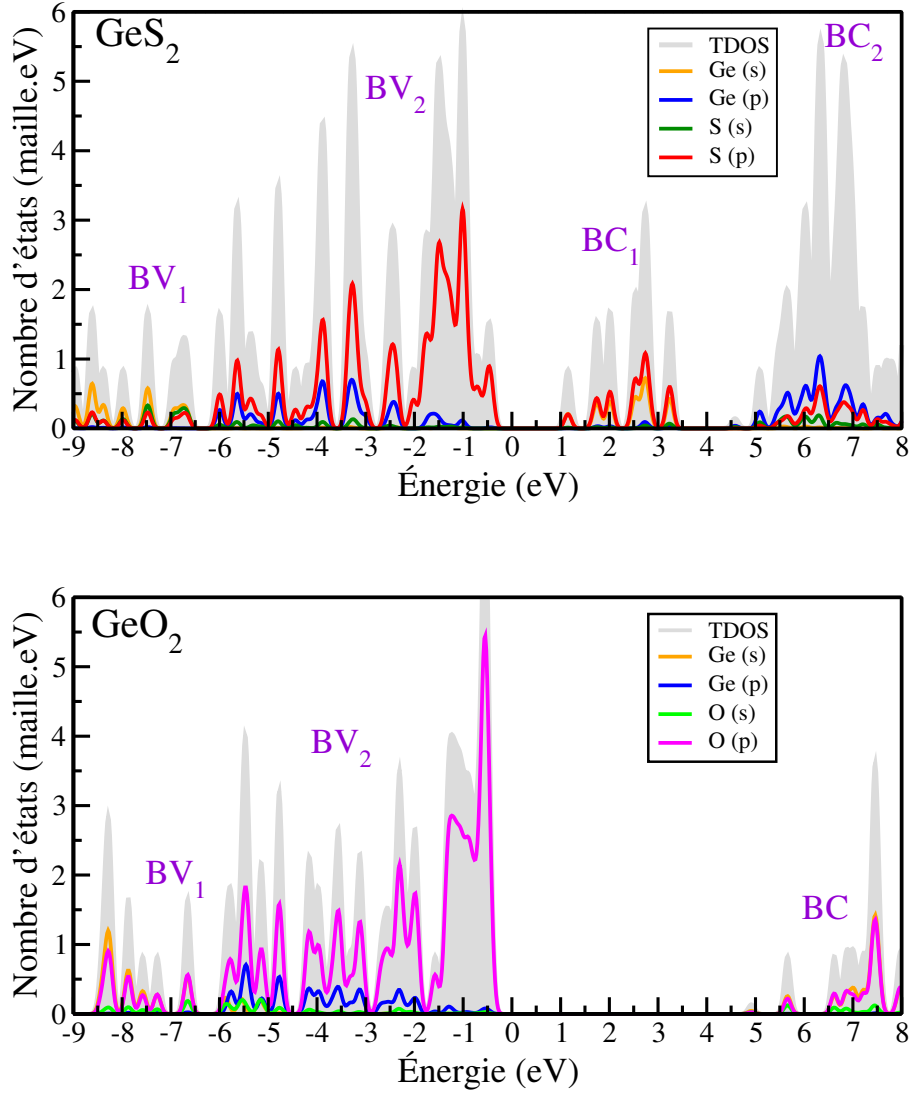


FIGURE 4.3 – Densités d'états totale et partielles des monocouches GeS₂ et GeO₂ calculées par l'approximation HSE06.

Pour la monocouche GeO₂ :

La densité totale des états électroniques (TDOS) montre une large bande interdite (5.35 eV). La largeur de la bande de valence est de 21.73 eV. On remarque que la bande de valence BV est composée de deux sous-bandes :

- Dans BV₁ [-8.74 eV ; -6.51 eV], on remarque une hybridation prononcée des états 4s du Ge et les états 2p du l'O avec une petite contribution des états 2s de l'O.
- Dans BV₂ [-6.10 eV ; -0.28 eV], on remarque une hybridation des états 2p du l'O et les états 4p du Ge avec la présence d'une faible contribution des états 2s du l'O (haut de la BV₂ [-6.10 eV ; -1.75 eV]). Et une domination des états 2p du l'O avec une faible contribution des états 4p du Ge et 2s du l'O (bas de BV₂ [-1.75 eV ; -0.28 eV]).

La bande de conduction BC comprise entre [4.8 eV ; 8 eV] est formée par une hybridation prononcée des états 2p du l'O et 4s du Ge et une faible contribution des états 2s de l'atome O.

En résumé, le haut de la bande de valence est dominé par les états 2p de l'O et le bas de la bande de conduction est dominé par les états 4s du Ge et 2p de l'O.

4.5 Calcul des propriétés électroniques du Janus GeSO

4.5.1 Structures des bandes

Pour le Janus GeSO, on a calculé la structure des bandes d'énergie suivant les principales directions Γ M-MK-K Γ dans les approximations GGA-PBE et HSE06. Les résultats obtenus dans l'intervalle d'énergie entre -6 eV et +6 eV sont schématisés dans la figure (4.4).

Les résultats des bandes d'énergies obtenus pour les approximations GGA-PBE et HSE06 montrent que la monocouche du Janus GeSO est un semi-conducteur à gap direct au point Γ .

Les valeurs des gaps directs calculées pour le GeSO sont 0.60 eV et 1.38 eV pour les approximation GGA-PBE et HSE06 respectivement. Nos gaps calculés sont présentés dans le tableau (4.5) et comparés avec d'autres résultats théoriques. Les valeurs de nos gaps calculées sont du même ordre de grandeurs que les gaps théoriques.

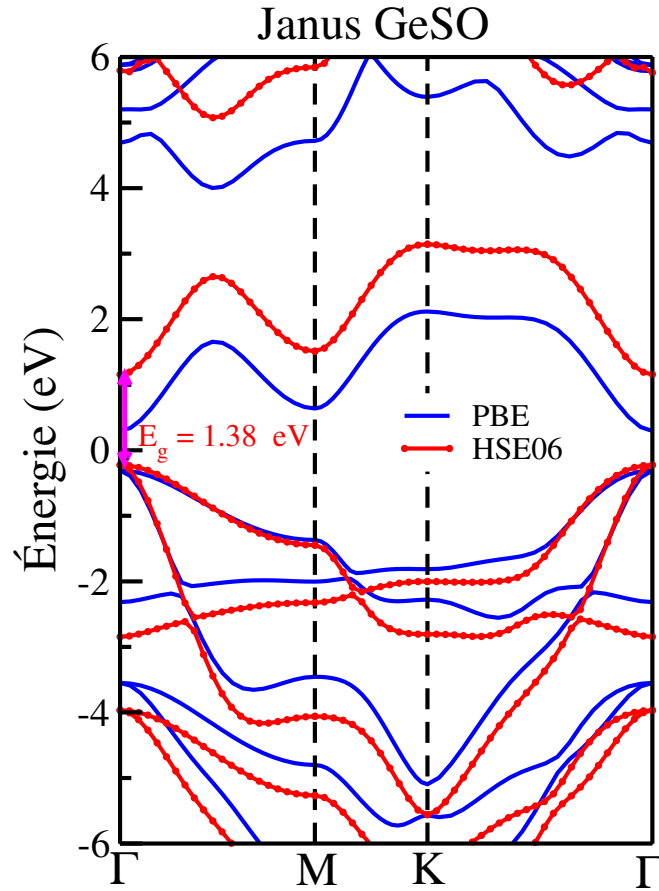


FIGURE 4.4 – Structure de bande du Janus GeSO calculée par l'approximation GGA-PBE et HSE06.

TABLEAU 4.5 – Comparaison de nos résultats des gaps d'énergie (eV) avec des autres résultats théoriques.

	Notre résultat		Autres résultats	
	PBE	HSE06	PBE	HSE06
Janus GeSO	0.60	1.38	0.63 ^a	1.55 ^a

^a Ref.[3]

La valeur du gap obtenus pour le Janus GeSO (1.38 eV) calculée par la HSE06 est supérieure à celle calculée par la GGA-PBE (0.60 eV) cela est dû par le fait que l'approximation GGA-PBE sous-estime le gap, la HSE06 l'améliore.

4.5.2 Densité d'états

La densité d'état totale et les densités d'états partielles du Janus GeSO, calculées par l'approximation HSE06, sont illustrées sur la figure (4.5) dans l'intervalle d'énergie de -9 eV à 8 eV.

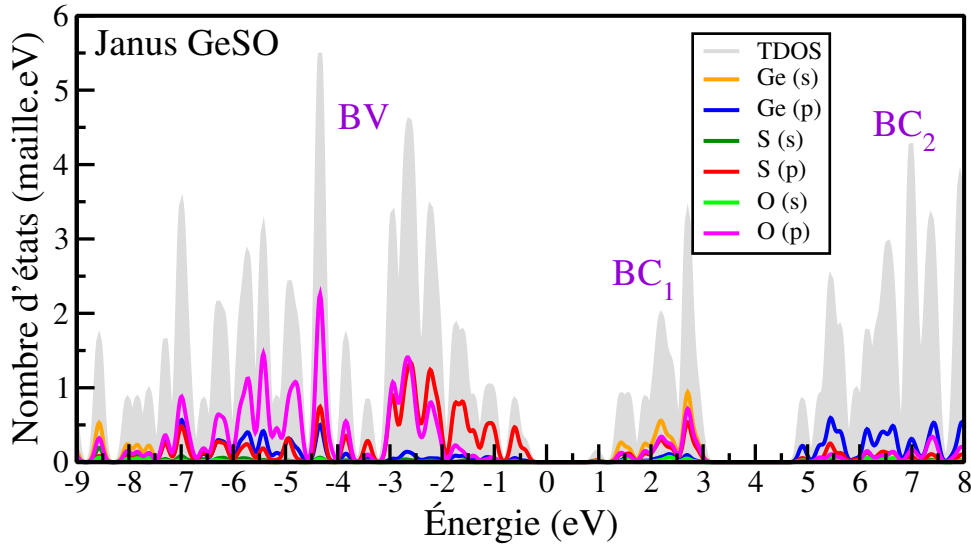


FIGURE 4.5 – Densité d'état totale et densités d'états partielles du Janus GeSO calculées par l'approximation HSE06.

Pour le Janus GeSO, la densité totale des états électroniques présente une bande interdite (1.38 eV) confirmant le type semi-conducteur du Janus. Les pics dans la TDOS de la bande de valence sont associés aux orbitales 3p du soufre et 2p de l'oxygène, tandis que les pics dans la bande de conduction sont principalement liés aux orbitales 4p du germanium.

La bande de valence est de largeur 23.32 eV, cette bande est subdivisée en deux sous-bandes :

- La première sous-bande du valence BV_1 comprise entre $[-9 \text{ eV}; -7.5 \text{ eV}]$ est dominée par une contribution des états 3s du soufre et 2s de l'oxygène et une contribution relativement faible des orbitales 4s du germanium.

- La deuxième sous-bande de valence BV₂ comprise entre $[-7.5 \text{ eV}; -0.11 \text{ eV}]$ est dominée par les orbitales 2p de l'O dans sa partie inférieure (bas de la bande de valence) et par les états de 3p du S dans sa partie supérieure (haut de la bande de valence).

La bande de conduction est subdivisée en deux sous-bandes :

- La première sous-bande du conduction BC₁ comprise entre $[1.22 \text{ eV}; 3.24 \text{ eV}]$ est dominée par une hybridation des états 4s du Ge, 2p du l'O et 3p du S avec une faible contribution des états 2s de l'O et des états 4p du Ge.
- La seconde sous bande du conduction BC₂ comprise entre $[4.57 \text{ eV}; 8 \text{ eV}]$ est principalement dominée par les orbitales 4p du Ge, avec une certaine contribution des orbitales 3p du S et des orbitales 2p de l'O.

En résumé, la densité d'état du Janus GeSO en haut de la bande de valence est dominée par les états 3p du S alors que le bas de la bande de conduction est dominée par les états 4s du Ge, 3p du S et 2p de l'O.

4.5.3 Comparaison des propriétés électroniques des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO.

Dans le tableau (4.6), on a comparé les gaps d'énergies des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO.

Les valeurs calculées avec les fonctionnelles PBE et HSE suivent une tendance attendue : les gaps HSE sont systématiquement plus élevés que ceux obtenus avec PBE, en raison de la correction apportée par l'inclusion partielle de l'échange exact dans HSE. L'écart le plus significatif est observé pour le Janus GeSO.

La monocouche GeO₂ affiche le gap le plus large ($E_g^{\text{HSE}} = 5.35 \text{ eV}$), typique d'un semi-conducteur à large bande interdite, tandis que la monocouche GeS₂ ($E_g^{\text{HSE}} = 1.49 \text{ eV}$) présente un gap étroit. Par contre, le Janus présente un gap direct plus étroit de valeur ($E_g^{\text{HSE}} = 1.38 \text{ eV}$).

TABLEAU 4.6 – Comparaison des gaps d'énergie des monocouches étudiées.

Monocouche	E_g^{PBE} (eV)	E_g^{HSE} (eV)	type	VBM	CBM
GeS ₂	0.74	1.49	Indirecte	S-3p	S-3p + Ge-4s
GeO ₂	3.59	5.35	Indirecte	O-2p	O-2p + Ge-4s
GeSO	0.60	1.38	Directe	S-3p	Ge-4s + S-3p + O-2p

Le GeSO est une monocouche Janus, où le germanium (Ge) est lié au soufre (S) d'un côté et à l'oxygène (O) de l'autre. Cette configuration brise la symétrie miroir présente dans les matériaux symétriques GeS₂ ou GeO₂ (où les deux faces sont identiques). Dans le Janus GeSO, la forte différence d'électronégativité entre l'oxygène (3.50) et le germanium (2.02) induit un transfert de charge net significatif du germanium vers les couches d'oxygène. En revanche, l'écart

plus modéré avec le soufre (2.44) génère un transfert moins marqué vers les couches de soufre. Cette asymétrie électronique crée un dipôle intrinsèque perpendiculaire au plan du matériau : la face oxygène accumule une densité électronique élevée, portant une charge partielle négative, tandis que la face soufre présente une densité électronique négative réduite comparée à celle de l'oxygène.

Le plan du germanium, siège du transfert de charge asymétrique, acquiert une charge partielle globale positive.

Ce dipôle est une conséquence directe de :

- La redistribution asymétrique des électrons entre Ge-S et Ge-O.
- L'hybridation orbitale différente :
 - ◇ **Coté S** : les orbitales 3p du soufre dominant le haut de la bande de valence.
 - ◇ **Coté O** : les orbitales 2p de l'oxygène, 4s du germanium et 3p du soufre dominant le bas de la bande de conduction.

Cette polarisation asymétrique modifie profondément les propriétés électroniques :

- Champ électrique interne : le dipôle crée un champ électrique permanent à travers la monocouche, favorisant la séparation des porteurs de charge (électrons et trous).
- Alignement des bandes : ce champ interne influence l'alignement des bandes d'énergie, rendant le gap direct (1.38 eV) et améliorant les transitions optiques.

Ce mécanisme a été observé dans d'autres monocouches Janus asymétrique comme le MoSSe [5], où la polarisation asymétrique a été exploitée pour les dispositifs optoélectroniques ou de stockage d'énergie. De même, on prédit le Janus GeSO a le potentiel d'être aussi exploiter, après sa synthèse dans des applications optoélectroniques ou de stockage d'énergie.

En résumé, l'asymétrie structurale du GeSO engendre une redistribution de charge asymétrique, créant une polarisation intrinsèque avec des implications majeures pour l'ingénierie de matériaux fonctionnels.

Bibliographie de chapitre 4

- [1] Olivier BONNAUD. “Physique des solides, des semiconducteurs et dispositifs”. In : *Université de Rennes 1* (2003), p. 78.
- [2] Neil William ASHCROFT et N David MERMIN. “Physique des solides”. In : *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [3] Thi-Nga DO et al. “Computational insights into structural, electronic, and optical properties of Janus GeSO monolayer”. In : *RSC Advances* 11.45 (2021), p. 28381-28387.
- [4] Vo VAN ON et al. “Antiferromagnetic semiconductor nature in a GeS₂ monolayer doped with Mn and Fe transition metals”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 27.3 (2025), p. 1631-1639.
- [5] Lei ZHANG et al. “Recent advances in emerging Janus two-dimensional materials : from fundamental physics to device applications”. In : *Journal of Materials Chemistry A* (2020), p. 8813-8830.

Chapitre 5

Propriétés optiques des monocouches GeS_2 et GeO_2 et du Janus GeSO .

5.1 Introduction

Les matériaux bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles, qui constituent un pilier essentiel pour leur intégration dans des dispositifs de nouvelle génération, notamment en optoélectronique, en conversion photovoltaïque et dans les capteurs à haute sensibilité. Ces propriétés découlent des interactions complexes entre la lumière et la matière à l'échelle nanométrique, et traduisent à la fois la réponse électronique des matériaux sous excitation électromagnétique, ainsi que l'émergence de phénomènes quantiques singuliers induits par le confinement dimensionnel.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux caractéristiques optiques de composés à base de germanium : GeS_2 , GeO_2 , ainsi que le matériau Janus GeSO . Ce dernier, en raison de son asymétrie structurale intrinsèque, pourrait présenter des propriétés optiques distinctes de celles de ses homologues symétriques, ouvrant ainsi la voie à de potentielles applications innovantes.

Les calculs réalisés dans cette étude se concentrent sur la fonction diélectrique, paramètre fondamental qui décrit la polarisation et l'absorption du matériau sous l'effet d'un champ électromagnétique. Pour garantir une description précise des états électroniques et de transitions interbandes critiques pour les propriétés optiques, nous avons utilisé le fonctionnel hybride HSE06, reconnu pour corriger les limitations des approches GGA en matière de sous-estimation des gaps électroniques. Cette méthodologie améliore significativement la prédiction des spectres optiques. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, directement liée aux transitions électroniques interbandes, permet de déduire l'absorbance, une grandeur clé pour évaluer le potentiel du matériau dans la conversion photon-électron. La réflectance, quant à elle, renseigne sur la capacité du matériau à réfléchir la lumière, un aspect crucial pour la conception de dispositifs antireflet.

5.2 Fonction Diélectrique complexe

La fonction diélectrique complexe [1, 2], notée généralement $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ où $\epsilon_1(\omega)$ est la partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire. Elle constitue un paramètre fondamental pour la description des propriétés optiques des matériaux. Elle traduit la manière dont un matériau interagit avec un champ électromagnétique en fonction de la polarisation induite (via ϵ_1) et des pertes énergétiques dues à l'absorption (via ϵ_2).

- **La partie réelle** $\epsilon_1(\omega)$ reflète la réponse dispersive du matériau, c'est-à-dire sa capacité à stocker l'énergie électromagnétique sous forme de polarisation. Elle est liée à l'indice de réfraction et joue un rôle dans la propagation des ondes électromagnétiques dans le matériau.
- **La partie imaginaire** $\epsilon_2(\omega)$ représente la dissipation d'énergie liée à l'absorption de photons par les électrons du matériau. Elle est directement liée aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est calculée à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre la fonction d'onde de l'état fondamental $|kn\rangle$ (état occupé) et de l'état excité $|kn'\rangle$ (état inoccupé) selon des règles de sélection bien définies [3] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} |\langle kn | \mathbf{p} | kn' \rangle|^2 f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (5.1)$$

Où :

- m est la masse de la particule.
- ω est la fréquence angulaire.
- $\mathbf{p}$ est le moment dipolaire.
- $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac.
- δ est la fonction delta de Dirac.
- E_{kn} et $E_{kn'}$ sont les énergies des états kn et kn' .

Les relations de Kramers-Kronig permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Elles s'expriment comme suit [4] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.2)$$

Et

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.3)$$

Où :

— P désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right) \quad (5.4)$$

5.3 Grandeurs optiques

À partir de la fonction diélectrique complexe, il est possible de dériver un ensemble de grandeurs optiques fondamentales qui décrivent le comportement d'un matériau soumis à une onde électromagnétique. Ces grandeurs permettent d'interpréter les mesures expérimentales et d'évaluer les performances potentielles d'un matériau dans des dispositifs optoélectroniques. Les principales grandeurs optiques sont présentées ci-dessous [5] :

5.3.1 Indice de réfraction et coefficient d'extinction

L'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$ peut être exprimé en fonction d'indice de réfraction réel et de coefficient d'extinction et imaginaire comme suit :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (5.5)$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction réel, responsable de la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau, et $\kappa(\omega)$ est le coefficient d'extinction, qui décrit l'atténuation de l'onde due à l'absorption.

La relation entre $\tilde{n}$ et $\epsilon(\omega)$ s'écrit :

$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (5.6)$$

Ce qui permet d'obtenir $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$ à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ peut être exprimé en fonction des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5.7)$$

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ est donné par :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5.8)$$

5.3.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ mesure l'atténuation de l'intensité lumineuse à travers le matériau. Il est donné par :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c} \quad (5.9)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Un pic dans le spectre de $\alpha(\omega)$ correspond à une transition électronique active à cette fréquence, ce qui permet d'identifier les plages d'absorption du matériau.

5.3.3 Fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est définie comme :

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] \quad (5.10)$$

Elle décrit l'énergie perdue par une particule chargée (par exemple un électron rapide) traversant le matériau, et est fortement liée à l'excitation de plasmons. Un pic dans $L(\omega)$ signale une résonance plasmonique.

5.3.4 Réflectivité

La réflectivité $R(\omega)$ indique la fraction de l'intensité lumineuse réfléchie à la surface du matériau. Elle s'exprime pour une incidence normale par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (5.11)$$

Cette grandeur est particulièrement utile pour évaluer la compatibilité du matériau avec des systèmes optiques intégrés.

5.3.5 Absorbance

L'absorbance est une grandeur sans unité qui mesure la quantité de lumière absorbée par une substance sur un trajet donné.

L'absorbance $A(\omega)$ est reliée au coefficient d'absorption par la relation :

$$A(\omega) = 1 - \exp(-\alpha(\omega) \cdot d) \quad (5.12)$$

Où : d est l'épaisseur du matériau.

5.3.6 Transmittance

La transmittance $T(\omega)$ est donnée par :

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

Ces grandeurs sont essentielles pour interpréter les résultats théoriques ou expérimentales, et pour comparer le comportement optique de différents matériaux. Dans les sections suivantes, elles seront utilisées pour analyser les réponses optiques du GeS_2 , GeO_2 et du matériau Janus GeSO .

5.4 Détails de calculs

Dans la partie optique de notre étude, on a calculé $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, l'absorbance et la réflectance en utilisant le même nombre $18 \times 18 \times 1$ de points k ainsi que la même énergie de coupure 450 eV.

Ces grandeurs optiques ont été calculées en considérant le spectre des photons dans la plage énergétique de 0 eV à 14 eV, cet intervalle est réparti selon différents domaines électromagnétique selon le tableau (5.1) référencé à celui de la NASA [6].

TABLEAU 5.1 – Les différentes types de rayonnement électromagnétique.

Bande	Longueur d'onde	Fréquence	Énergie
IR	1-100 μm	3-300 THz	0.01-1.2 eV
Near-IR	7000-10000 Å	0.3-0.43 PHz	1.2-1.8 eV
Visible	3200-7000 Å	0.43-0.94 PHz	1.8-3.9 eV
UV	900-3200 Å	0.94-3.33 PHz	3.9-14 eV

L'épaisseur d des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO sont 2.796 Å, 1.970 Å et 2.378 Å respectivement, calculées dans le chapitre 3.

5.5 Calcul des propriétés optiques des monocouches GeS_2 , GeO_2 et le Janus GeSO

5.5.1 Calcul de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$

Les résultats de calcul de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont présentés dans la figure (5.1). Les pics les plus proéminents de $\epsilon_1(\omega)$ se situent à 4.43 eV, 10.58 eV et 5.99 eV pour les monocouches GeS_2 , GeO_2 et le Janus GeSO respectivement appartenant au spectre ultraviolet.

Tout matériau est caractérisé par sa constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ qui représente la valeur de $\epsilon_1(\omega)$ pour le fréquence $\omega=0$. Pour les monocouches GeS_2 , GeO_2 et la structure Janus GeSO , les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ (regroupées dans le tableau 5.2) révèlent des différences marquées ; ces différences s'expliquent par dissimilarités structurales et électroniques :

1. GeS_2 présente une constante diélectrique élevée ($\epsilon_1^{\text{GeS}_2}(0) = 2.686$), attribuée à la taille atomique importante et à la polarisabilité supérieure du soufre (S). Ces propriétés favorisent une forte réponse aux champs électriques, via la déformation du nuage électronique et le déplacement ionique.

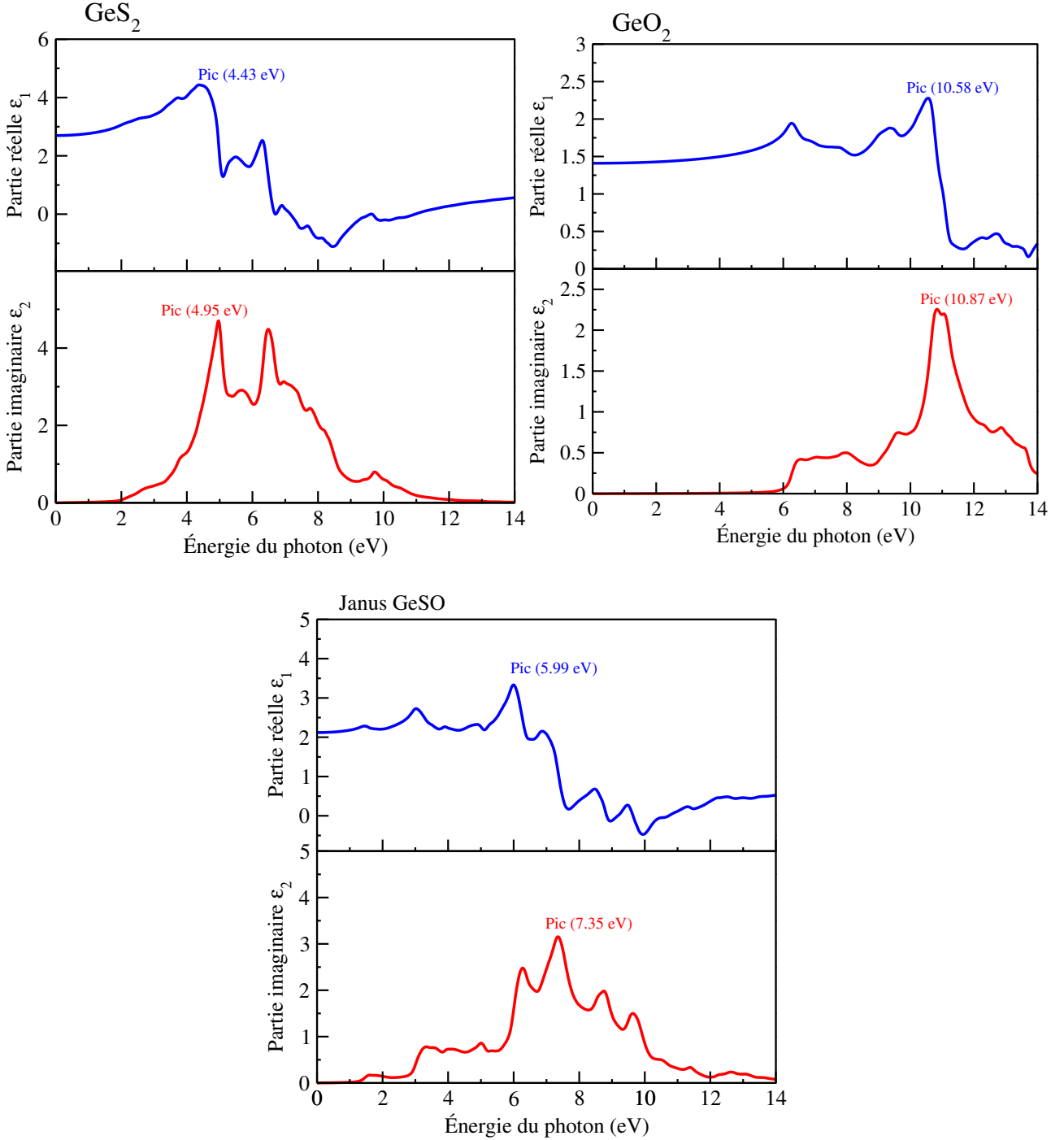


FIGURE 5.1 – Courbes de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ calculées dans l'approximation HSE06.

2. GeO_2 , en revanche, affiche une valeur bien plus faible ($\epsilon_1^{\text{GeO}_2}(0) = 1.416$), liée à la petite taille et à l'électronégativité élevée de l'oxygène (O). Ces caractéristiques induisent des liaisons Ge-O courtes et rigides, limitant à la fois la polarisation électronique (moindre déformation des orbitales) et ionique (mobilité réduite des ions).

Le Janus GeSO , quant à elle, combine des contributions hybrides : Son asymétrie structurale génère une polarisation intermédiaire, expliquant sa constante diélectrique ($\epsilon_1^{\text{GeSO}}(0) = 2.113$)

située entre celles de GeS₂ et GeO₂.

TABLEAU 5.2 – Les valeurs de la constante diélectrique statique des monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO calculées par l’approximation HSE06.

Matériaux	$\epsilon_1(0)$
GeS ₂	2.686
GeO ₂	1.416
GeSO	2.113

Ces résultats soulignent le rôle central de la composition chimique et de l’architecture atomique dans la réponse diélectrique des matériaux 2D, ouvrant des perspectives pour leur intégration dans des dispositifs électroniques ou optoélectroniques sur mesure.

Les différents pics apparaissant dans la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ sont liés aux énergies de transition directe des électrons de différents niveaux occupées de la bande de valence vers des états inoccupés de la bande de conduction. Les pics les plus prononcés sont situés aux énergies 4.95 eV, 10.87 eV et 7.35 eV pour les monocouches GeS₂, GeO₂ et du Janus GeSO respectivement appartenant toutes au spectre ultraviolet.

Le pic du GeS₂ (4.95 eV) correspond à une transition électronique directe entre la sous bande de valence BV₂ (majoritaire par les états 3p du soufre) et la sous bande de conduction BC₂ (majoritaire par les états 4p du germanium hybridés avec les états 3p du soufre).

Pour le GeO₂ (10.87 eV) indiquant une transition des états 2p de l’oxygène dominant la sous bande de valence BV₂ vers les états 2p de l’oxygène hybridés avec les états du 4s du germanium de la bande de conduction BC.

Pour le Janus GeSO (7.35 eV) résulte de la transition directe des états 3p du soufre (S) de bande de valence BV vers les états 4p du germanium (Ge) de la sous bande de conduction BC₂.

La détermination de la fonction diélectrique nous permet de calculer des propriétés optiques importantes, telles que l’absorbance, la réflectance et la transmittance. Pour une étude plus approfondie des propriétés optiques des trois monocouches étudiées, 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 (5.12), (5.11) et (5.13).

5.5.2 Calcul de l’absorbance $A(\omega)$

L’absorbance $A(\omega)$ est liée au coefficient d’absorption $\alpha(\omega)$ qui est proportionnel à la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$. Les résultats des calculs sont représentés sur la figure (5.2).

D’après la figure (5.2), on remarque que le GeS₂ et le Janus GeSO interfèrent fortement avec le flux solaire dans tout l’intervalle de son spectre visible. Par contre, le spectre optique du GeO₂ n’interfère pas avec le spectre visible. On remarque aussi que le Janus GeSO interfère partiellement avec le spectre IR.

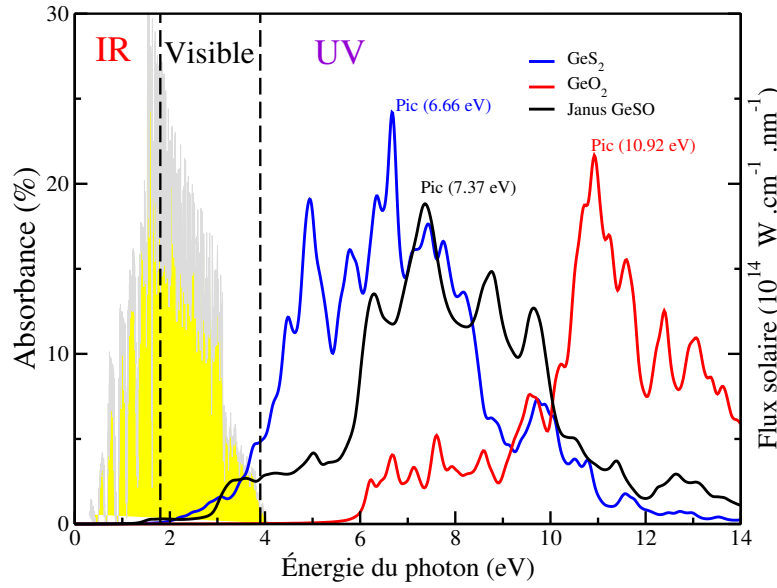


FIGURE 5.2 – Courbes d’absorbance des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO calculées par l’approximation HSE06.

Pour le GeS_2 , le bord d’absorption optique est de 1.96 eV correspondant à son gap direct calculé dans le chapitre des propriétés électroniques permet aux électrons de faire la transition directe du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction au point M. Son absorbance maximale dans le spectre visible est de 3.8% dans sa bande supérieure. On remarque aussi que l’absorbance du GeS_2 est plus importante dans le spectre UV comparé au spectre visible. Le pic d’absorbance maximale est de 24.28% correspondant à la valeur énergétique 6.66 eV appartenant au spectre UV.

Pour le GeO_2 , le seuil de l’absorption optique se situe dans l’ultraviolet à une énergie de 5.82 eV, correspondant au gap direct calculé dans les propriétés électroniques. Ce gap permet aux électrons d’effectuer une transition directe de VBM vers CBM au point Γ de la zone de Brillouin. Par ailleurs, une absorbance maximale de 21.80% est observée pour une énergie photonique de 10.92 eV, révélant une réponse optique marquée.

Le matériau Janus GeSO présente un seuil d’absorption optique de 1.38 eV, correspondant à son gap direct. Son absorbance dans l’UV est significativement plus élevée que dans le visible, avec un pic principal à 7.37 eV (absorbance maximale de 18.95%).

L’association de GeS_2 , GeO_2 et GeSO permet une couverture complète du spectre UV grâce à leurs plages d’absorption distinctes : GeS_2 domine dans l’UV inférieur (basses énergies), GeSO dans l’UV intermédiaire, et GeO_2 dans l’UV supérieur (hautes énergies). Cette complémentarité spectrale intégrale est exploitable dans des hétérostructures pour la photodétection UV à large bande.

Pour résumer :

- Le GeS_2 présente une absorption efficace dans le visible et le domaine UV (3.9–11 eV), liée à son gap intermédiaire et à la polarisabilité élevée des liaisons Ge-S.

- Le GeO₂ absorbe principalement dans l'UV énergétique (> 6 eV), en cohérence avec son large gap et la rigidité des liaisons Ge-O.
- Le Janus GeSO combine un comportement hybride, avec une absorption marquée dans une plage étendue (infrarouge, visible et UV moyen), résultat de son asymétrie structurale et de la coexistence de liaisons Ge-S et Ge-O.

5.5.3 Calcul de la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$

Les résultats des calculs de la réflectance et de la transmittance des trois matériaux sont présentés dans la figure (5.3).

La réflectance des trois matériaux reste extrêmement faible dans l'ensemble du spectre, avec des maxima ne dépassant pas 2.5 %. Les pics se situent dans l'UV :

Le GeS₂ atteint 2.05 % à 6.68 eV, GeO₂ 1.56 % à 10.94 eV, et le Janus GeSO 1.11 % à 7.35 eV dans le spectre UV. Cette faible réflectance indique que ces matériaux sont inaptes pour des dispositifs réflecteurs.

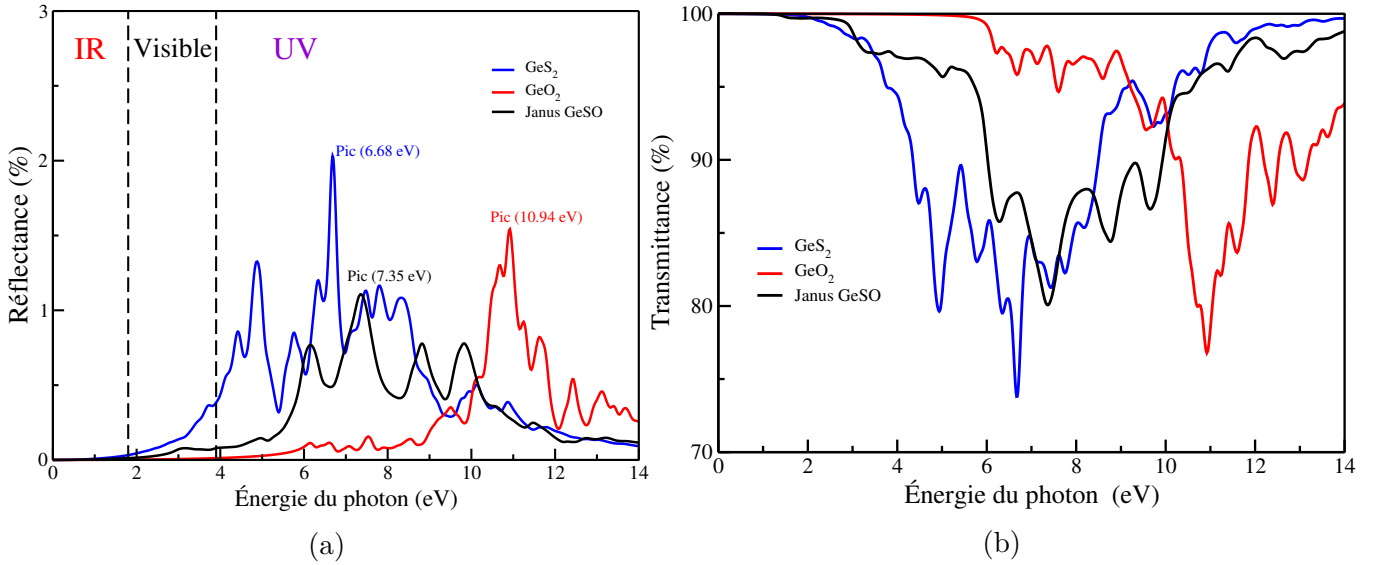


FIGURE 5.3 – (a) Courbe de la réflectance et (b) de la transmittance des monocouches GeS₂, GeO₂ et Janus GeSO calculées par l'approximation HSE06.

Pour la transmittance, les spectres révèlent des plages de transparence distinctes :

Le GeS₂ est transparent dans le proche infrarouge [0 eV ; 1.96 eV], le GeO₂ dans l'UV proche/visible [0 eV ; 5.82 eV] et le Janus GeSO dans l'intervalle [0 eV ; 1.38 eV].

Cette répartition spectrale reflète directement leurs bandes interdites, la transparence étendue de GeO₂ (large gap de 5.82 eV) contraste avec la transparence limitée de GeS₂ (gap de 1.96 eV), tandis que le Janus GeSO (gap de 1.38 eV) montre un comportement intermédiaire.

Bibliographie de chapitre 5

- [1] Charles KITTEL. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 1996.
- [2] M GAJDOŠ et al. “Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology”. In : *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 73.4 (2006), p. 045112.
- [3] Sonali SAHA, TP SINHA et Abhijit MOOKERJEE. “Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃”. In : *Physical Review B* 62.13 (2000), p. 8828.
- [4] R DE L. KRONIG. “On the theory of dispersion of x-rays”. In : *Journal of the Optical Society of America* 12.6 (1926), p. 547-557.
- [5] Y ZHANG et WM SHEN. “Basic of solid electronics”. In : *Zhe-Jiang University Press, Hangzhou* (2005).
- [6] NA SPACE. “National aeronautics and space administration”. In : *Retrieved from National Aeronautics and Space Administration : [www. nasa. gov](http://www.nasa.gov)* (1977).

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques des monocouches GeS_2 , GeO_2 et du Janus GeSO dans leurs structures cristallines trigonales en utilisant la méthode (PAW) et du pseudo-potential basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentées dans le code VASP. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans les approximations du gradient généralisée (GGA), sous la paramétrisation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et de la fonctionnelle hybride (HSE06), en prenant en considération l'interaction de van der Waals selon la méthode de DFT-D2 (D2-Grimme).

Pour les propriétés structurales, on a présenté une étude détaillée des structures cristallines des trois monocouches en calculant différents paramètres structuraux, tels que le paramètre de maille, l'épaisseur des monocouches, les distances interatomiques et les angles.

Les paramètres de maille calculés sont de 3.445 Å pour GeS_2 , 2.910 Å pour GeO_2 et 3.192 Å pour le Janus GeSO , en accord quantitatif avec d'autres études théoriques. La stabilité énergétique (énergie de cohésion) et mécanique (constantes élastiques) ont été systématiquement vérifiées, confirmant l'intégrité structurale de ces monocouches.

Nos investigations théoriques ont révélé des propriétés électroniques distinctives pour les monocouches GeS_2 , GeO_2 et GeSO . Le GeS_2 est un semi-conducteur à gap indirect (HSE06 : 1.49 eV) et le GeO_2 est un semi-conducteur à large bande interdite (gap indirect HSE06 : 5.35 eV) avec une sous-estimation systématique du gap par la GGA-PBE, 0.74 eV pour GeS_2 et 3.59 eV pour GeO_2 .

Le Janus GeSO se distingue comme un matériau bidimensionnel aux propriétés électroniques et structurales remarquables. Son gap direct de 1.38 eV au point Γ (calculé par la HSE06) en fait un candidat idéal pour les applications optoélectroniques exploitant la lumière visible.

L'asymétrie du GeSO induit un moment dipolaire intrinsèque le long de la direction z . Ce phénomène résulte des transferts de charges du germanium vers l'oxygène et le soufre, la charge portée par l'oxygène étant plus importante que celle du soufre, en raison de son électronégativité plus élevée.

Cette combinaison unique - gap direct optimal et dipôle électrique induit par l'asymétrie Janus - positionne le GeSO comme un matériau modèle pour l'ingénierie de propriétés électroniques

dans la famille des Janus 2D, ouvrant des perspectives prometteuses en nano-électronique, photocatalyse et dispositifs énergétiques.

Cette asymétrie électronique se révèle aussi dans l'étude des densités d'états partielles. Dans GeS_2 , les états du VBM sont dominés par les orbitales S-3p tandis que pour le CBM sont dominés par une forte hybridation des états S-3p et Ge-4s. Pour le GeO_2 , les états du VBM sont dominés par les orbitales O-2p par contre les états de CBM sont dominés par les orbitales O-2p et Ge-4s. Le Janus GeSO rompt radicalement avec cette homogénéité : son VBM reste principalement porté par les états S-3p (empreinte électronique originaire de GeS_2), mais son CBM combine de manière synergique les états Ge-4s avec une hybridation marquée des orbitales O-2p et S-3p – signature de la dualité structurale. Cette dichotomie orbitale (localisation du VBM sur S vs hybridation du CBM impliquant O) renforce mécaniquement le dipôle électrique et valide le potentiel des hétérostructures Janus pour découpler les propriétés électroniques des faces.

Pour leurs propriétés optiques, les matériaux étudiés GeS_2 , GeO_2 et Janus GeSO , forment un système complémentaire. Le GeS_2 se distingue par sa forte absorption dans le domaine visible du spectre solaire, et son absorption remarquable dans l'UV proche avec un pic d'absorption à 24.28% UV (6.66 eV). De son côté, le GeO_2 excelle dans l'UV profond avec un pic d'absorption à 21.8% à 10.92 eV, offrant des performances adaptées à cette région du spectre.

Enfin, le Janus GeSO se positionne comme un matériau aux propriétés optiques uniques et prometteuses. Avec un gap direct de 1.38 eV, il est le seul des trois à absorber efficacement dans l'infrarouge, tout en affichant des performances remarquables dans le visible et un pic d'absorption de 18.95% dans l'UV moyen (7.37 eV) pour une épaisseur ultra-mince de 2.378 Å. Cette polyvalence spectrale, combinée à sa flexibilité électronique, en fait un candidat idéal pour des hétérostructures hybrides avec GeS_2 et GeO_2 . Ensemble, ces matériaux permettent une couverture optimale du spectre solaire (IR-visible-UV), ouvrant la voie à des applications avancées telles que la photodétection UV large bande, la conversion optimisée du flux solaire pour des cellules photovoltaïques, ou encore des capteurs multispectraux intégrés.