

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

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

Mémoire de fin
d'études Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :
Kadeche Amina

Intitulé

**Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques d'une
monocouche de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO)**

Sous la Direction de : Dr. Bakhtatou Ali

Septembre 2020

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents

Pour leur amour, leur soutien et leurs encouragements

A ma grand-mère pour ses prières et ses précieux conseils

A mes chères adorables sœurs « Douaa », « Afaf » et « Isra »

Pour leur motivation et pour l'amour qu'elles me réservent

Je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de succès

A toute ma famille et mes amies

Merci d'être toujours là pour moi.

Amina

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier « ALLAH » tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de patience pour accomplir ce travail. Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux L2PM de l'Université 8 MAI 1945 de Guelma

Je remercie vivement mon encadreur Dr. Bakhtatou Ali pour son aide généreuse sa patience, sa disponibilité tout le long de ce travail et pour tous les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres du jury qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Enfin j'adresse ma gratitude à tous les enseignants du département des sciences de la matière.

Amina

Résumé

Après l'isolement du graphène, le premier matériau cristallin bidimensionnel 2D et la découverte de ses propriétés extraordinaires, un immense intérêt s'est porté sur d'autres matériaux 2D. Dans mon mémoire de Master on s'est intéressé à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) dans sa forme 2D. Les calculs ont été effectués par simulation en utilisant le code VASP qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où on a utilisé le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation de la densité locale LDA d'une part et dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) d'autre part.

Nous avons calculé le paramètre de maille de notre structure bidimensionnelle, démontré que le α -PbO 2D est un semi-conducteur à large gap direct contrairement à sa structure 3D qui présente un gap indirect. Les propriétés optiques calculées montrent que notre matériau pourrait être un bon détecteur du spectre ultraviolet. Nous espérons que cette étude pourrait être la base de recherches supplémentaires sur ce matériau qui incluront ses propriétés vibrationnelles, thermiques, mécaniques et de transport et peut être découvrir d'autres performances de cet oxyde.

Mots clé: α -PbO - 2D - VASP - Semi-conducteur - Détecteur UV

Abstract

After the isolation of graphene, the first 2D two-dimensional crystalline material, and the discovery of its extraordinary properties, there was immense interest in other 2D materials. In my Master thesis we were interested in the theoretical study of the structural, electronic and optical properties of alpha lead oxide (α -PbO) in its 2D form. Calculations were performed by simulation using the VASP code which is based on density functional theory (DFT), where the exchange and correlation potential was used in the local density approximation LDA of on the one hand and in the generalized gradient approximation (GGA) on the other hand.

We calculated the lattice parameter of our two-dimensional structure, demonstrated that 2D α -PbO is a direct wide gap semiconductor unlike its 3D structure which presents an indirect gap. The calculated optical properties show that our material could be a good detector of the ultraviolet spectrum. We hope that this study could be the basis for further research on this material which will include its vibrational, thermal, mechanical and transport properties and possibly to discover other performances of this oxide.

Key words: α -PbO - 2D - VASP - Semi-conductor - UV Detector

ملخص

بعد عزل الجرافين ، أول مادة بلورية ثنائية الأبعاد ، واكتشاف خصائصها غير العادية ، كان هناك اهتمام كبير بالمواد ثنائية الأبعاد الأخرى. في رسالتي للماستر كنا مهتمين بالدراسة النظرية للخصائص التركيبية والإلكترونية والبصرية لأكسيد الرصاص ألفا (α -PbO) في شكله ثنائي الأبعاد. تم إجراء الحسابات عن طريق المحاكاة باستخدام كود VASP الذي يعتمد على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) ، حيث تم استخدام إمكانات التبادل والارتباط في تقريب الكثافة المحلية LDA من ناحية وفي تقريب التدرج المعمم (GGA) على ناحية أخرى.

لقد حسبنا معلمة الشبكة لهيكلنا ثنائي الأبعاد ، وأظهرنا أن 2D α -PbO عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة واسعة مباشرة على عكس هيكلها ثلاثي الأبعاد الذي يمثل فجوة غير مباشرة. توضح الخصائص البصرية المحسوبة أن مادتنا يمكن أن تكون كاشفًا جيدًا للطيف فوق البنفسجي. نأمل أن تكون هذه الدراسة أساسًا لمزيد من البحث حول هذه المادة والتي ستشمل خصائصها الاهتزازية والحرارية والميكانيكية وخصائص النقل وربما لاكتشاف الايجابيات الأخرى لهذا الأكسيد.

كلمات مفتاحية: VASP - 2D - α -PbO - نصف موصل - كاشف UV

Table de matière

Résumé	I
Abstract	II
ملخص	III
Table de matière	IV
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux bidimensionnels.	
1.1 Introduction	3
1.2 Découverte du graphène	3
1.3 Exemples de nouveaux matériaux 2D	5
1.3.1 Le Nitrure de bore hexagonal	5
1.3.2 Les dichalcogénures de métaux de transition	5
1.3.3 Phosphorène noir (BP) 2D	6
1.3.4 Les oxydes 2D	7
1.4 L'oxyde de Plomb alpha (α -PbO)	7
1.4.1 L'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) 3D	7
1.4.2 Synthèse de l'oxyde de Plomb alpha bidimensionnel	8
1.5 Propriétés et Applications du α -PbO	9
1.5.1 Propriétés et applications du α -PbO 3D	9
1.5.2 Propriétés et applications du α -PbO 2D	10
Références	11
Chapitre 2: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	
2.1 Introduction	15

2.2	Équation de Schrödinger	15
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	16
2.4	Approximation de Hartree-Fock	17
2.4.1	Approximation de Hartree	17
2.4.2	Approximation de Hartree-Fock	18
2.5	Fondations de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	19
2.5.1	Introduction	19
2.5.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
2.5.3	Equations de Kohn-Sham	20
2.5.4	Principe du cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham	21
2.6	Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC)	23
2.6.1	Approximation de la densité locale LDA	23
2.6.2	Approximation du Gradient Généralisé GGA	24
2.7	Théorème de Bloch	24
2.8	Intégration de la zone de Brillouin et points k	25
2.9.	Pseudo-Potentiel (PP) et Ondes Planes Augmentées (PAW)	26
2.9.1	Pseudo-Potentiel (PP)	26
2.9.2	Formalisme des Ondes Planes Augmentées (PAW)	27
2.10	Code VASP	27
2.11	Les fichiers principaux du code Vasp	28
	Références	29

Chapitre 3 : Propriétés structurales

3 .1	Introduction	31
3 .2	Structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) dans sa forme tridimensionnelle (volume)	31
3 .3	Structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha bidimensionnel	33
3.4	Optimisation des paramètres de calcul E_{cut} et $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$	34
3.5	Calcul des paramètres de structure du α -PbO bidimensionnel	36
3.5.1	Calcul des paramètres de structure du α -PbO	36
3.5.2	Énergie de cohésion	41

	Références	43
--	-------------------	-----------

Chapitre 4 : propriétés électroniques

4 .1	Introduction	45
4.2	Structures des bandes	46
4.3	Densités d'état électronique (total et partiel)	50

4.4 Comparaison entre les propriétés électroniques de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) bidimensionnel (2D) et celle du volume	52
Références	54
Chapitre 5 : propriétés optiques	
5.1 Introduction	55
5.2 Notions optique générales	55
5.3 Calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$	57
5.4 Calcul de l'absorbance $A(\omega)$, la reflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$	59
Références	62
Conclusion générale	63

Liste des figures

- Figure 1.1:** (a) Graphite et graphène. (b) Structure hexagonale en nid d'abeilles du graphène observée par un microscope à effet tunnel 4
- Figure 1.2 :** Structure cristalline de h-BN 5
- Figure 1.3 :** Représentation schématique de la structure cristalline de MX_2 volume (a) et d'une monocouche MoS_2 vue de dessus (b) 6
- Figure 1.4 :** (a) Structure du Phosphore noir (b) Vue de dessus d'une couche de phosphorène noir 7
- Figure 1.5 :** Les résultats des articles publiés dans "ScienceDirect" en recherchant le mot-clé «nanoparticules de PbO » 8
- Figure 1.6:** Images des couches atomiques de $\alpha\text{-PbO}$ avec a) 30 couches, b) 8 couches, c) quelques couches 9
- Figure 2.1 :** Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT 22
- Figure 2.2:** Illustration schématique des potentiels tout-électron (lignes pleines) et pseudo-électron (lignes pointillées) et leurs fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel se rejoignent tous les électrons et les pseudo-électrons est désigné par r_c 26
- Figure 2.3** Exemple d'un organigramme de calcul du code VASP 28
- Figure 3.1:** Structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha volumique 33
- Figure 3.2:** Structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha bidimensionnel 34
- Figure 3.3 :** Energie totale E en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} 35
- Figure 3.4 :** Energie totale E en fonction de la grille de nombre de points k 36
- Figure 3.5:** Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de

maille a dans l'approximation LDA	38
Figure 3.6: Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA	38
Figure 4.1: Classification des matériaux basée sur la théorie des bandes d'énergie	46
Figure 4.2 : Première zone de Brillouin de la structure de l'oxyde de Plomb (2D)	47
Figure 4.3 : Structure de bandes d'énergie du α -PbO 2D calculée par la LDA	48
Figure 4.4: Structure de bandes d'énergie du α -PbO 2D calculée par la GGA	49
Figure 4.5 : Densités d'état totale, par éléments et partielles	51
Figure 5.1 : Transmission, réflexion et absorption d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur x	57
Figure 5.2: Courbes de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations LDA et GGA	58
Figure 5.3: Courbes de l'absorbance $A(\omega)$, de la réflectance $R(\omega)$ et de la transmittance $T(\omega)$ de l'oxyde de Plomb alpha, dans sa forme bidimensionnelle, calculées par la LDA et la GGA	61

Liste des tableaux

Tableau 3. 1: Comparaison entre nos paramètres de structure de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) calculés dans sa forme bidimensionnel (2D) avec des résultats théoriques récents	39
Tableau 3. 2: Comparaison entre nos paramètres de structure de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) calculés dans sa forme bidimensionnel (2D) et celles dans sa forme 3D	40
Tableau 4. 1: Configuration électronique des éléments constituant notre structure	45
Tableau 4.2 : Comparaisons de nos résultats du gap direct avec les résultats théoriques et Expérimentaux pour la même structure 2D	49
Tableau 4.3: Largeur de la bande interdite aux points de haute symétrie	50
Tableau 4.4: les Largeurs de la bande de valence BV des sous bande de valence et de la basse bande de conduction BC la structure 2D et la structure volumique du α -PbO	53
Tableau 5.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique	59

Introduction générale

Introduction générale

Le long du vingtième siècle, les théories étaient formelles: les matériaux cristallins bidimensionnels (2D) étaient thermodynamiquement instables et ne pouvaient exister. Ces arguments ont été fortement soutenus par un grand nombre d'observations expérimentales.

Mais en 2004, le premier matériau cristallin bidimensionnel "le graphène" a été synthétisé par la simple technique de scotch à partir de la structure tridimensionnelle (3D) du carbone "le graphite" (qui se compose de monocouches empilées de graphène). Le graphène présente des propriétés électriques, thermiques et mécaniques intéressantes et différentes de celle du graphite.

La synthèse du graphène a ouvert la voie à la recherche théorique et expérimentale d'autres matériaux cristallins sous forme de monocouches. Les progrès récents des techniques d'exfoliation permettent la fabrication de feuilles à une seule couche à partir de n'importe quel matériau 3D en forme de couches. Les matériaux cristallins 2D se sont ainsi développés pour inclure les métaux, les semi-métaux, les isolants et les semi-conducteurs avec des bandes interdites directes et indirectes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Beaucoup de ces matériaux sont stables dans les conditions ambiantes et présentent des propriétés souvent très différentes de celles de leurs homologues 3D. Ils se sont scindés en famille selon leurs structures, leurs compositions chimiques et leurs propriétés électroniques. Nous citons parmi ces familles les matériaux atomiquement minces (graphène, silicène, germanène), les terres rares, les nitrures, les dichalcogénures et halogénures de métaux de transition, les oxydes et les matériaux 2D organiques synthétiques.

Avec leurs caractéristiques structurales et électroniques, ils ont le potentiel de jouer un rôle fondamental dans l'avenir de la nanoélectronique, de l'optoélectronique et de l'assemblage de nouveaux dispositifs ultra-minces et flexibles.

De notre part, nous nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail de mémoire de Master, à un membre émergeant de la famille des oxydes 2D : l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) dans sa forme cristalline bidimensionnelle. Notre étude s'est portée sur le calcul de ses

Introduction générale

propriétés structurales, électroniques et optiques. Nos calculs ont été faits par simulation à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) dans le laboratoire de physique des matériaux L2PM à l'université 8 MAI 1945 de Guelma

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre est intitulé " Généralités sur les matériaux bidimensionnels ". On présentera brièvement les matériaux cristallins bidimensionnels, leur historique commençant par la synthèse du graphène et les principales familles qui se succédèrent parmi lesquels la famille des oxydes métalliques dont l'un de ses membres est notre matériau d'études "l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) bidimensionnel 2D".

Dans le second chapitre, on présentera la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans notre calcul théorique ainsi que le code de calcul VASP.

Dans le troisième chapitre, on présentera nos résultats de calcul des propriétés structurales de l'oxyde de Plomb α -PbO dans sa forme bidimensionnelle. On comparera nos résultats avec d'autres résultats théoriques ainsi qu'avec les résultats du α -PbO dans sa forme cristalline tridimensionnelle (3D).

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

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

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

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux
bidimensionnels

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux bidimensionnels

1.1 Introduction

Au vingtième siècle, les deux théoriciens Landau et Peierls démontrèrent que les cristaux bidimensionnels (2D) étaient thermodynamiquement instables et ne pouvaient exister [1, 2]. D'après leur théorie cela est due aux fluctuations thermiques en basses températures où les contraintes imposées par les positions des voisins étaient moins importantes. Les déplacements atomiques seraient alors comparables aux distances interatomiques et conduiraient à une rupture de la symétrie transitionnelle observée pour la structure 3D [3].

Plus tard, le théorème de Mermin-Wagner-Hohenberg confirma l'impossibilité de l'existence d'un cristal bidimensionnel et affirma que "ces fluctuations empêchent l'apparition d'un ordre à longue portée similaire à celui rencontré à trois dimensions, comme l'ordre cristallin" [4]. Des études expérimentales ont soutenu ces affirmations en démontrant que la température de fusion des films minces diminuait avec le décroissement de l'épaisseur des films qui devenaient instables pour des épaisseurs de quelque dizaines de couches atomiques, il y a alors ségrégation de ces films en îles ou leur décomposition totale [5, 6].

1.2 Découverte du graphène:

En 2004, une expérience va contredire ces affirmations théoriques et expérimentales. Une équipe de l'université de Manchester, sous la direction de deux physiciens russes Kostya Novoselov et Andre Geim, réussirent à isoler une couche bidimensionnelle (2D) de carbone "le graphène" à partir du carbone tridimensionnel (3D) "le graphite" par une simple technique d'exfoliation mécanique (le graphite étant composé de couches parallèles de monocouches de graphène), "la méthode des bandes adhésives (scotch)" [7] (Figure 1.a). Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique en 2010.

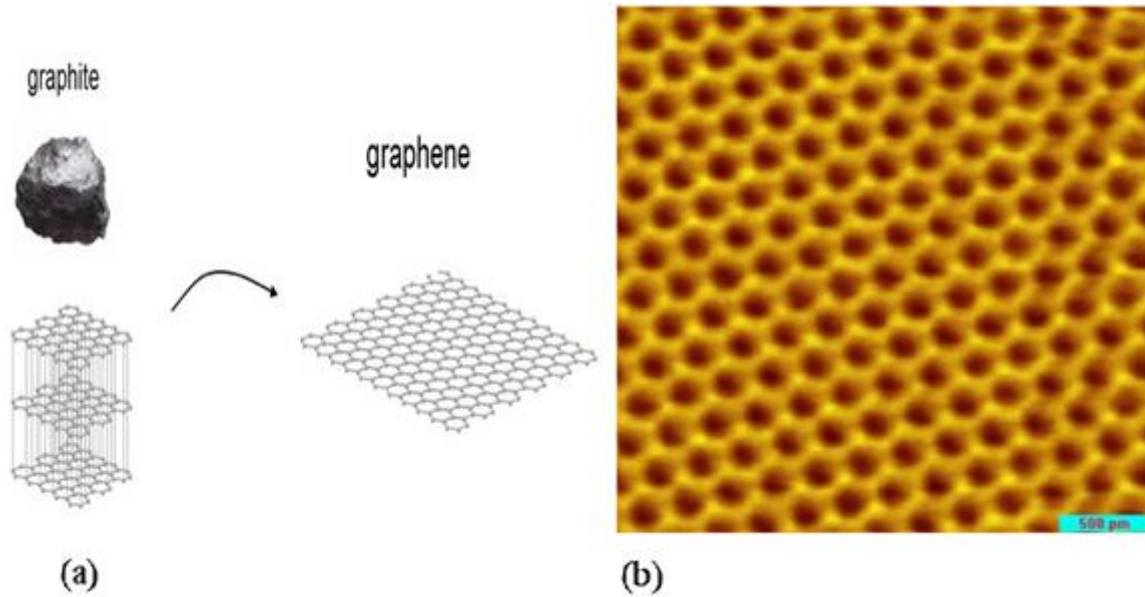


Figure 1.1: (a) Graphite et graphène [8]. (b) Structure hexagonale en nid d'abeilles du graphène observée par un microscope à effet tunnel [9].

La structure cristalline 2D du graphène est une structure hexagonale en nid d'abeilles. La figure 1.b présente cette structure observée par un microscope à effet tunnel. 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 [10, 11].

La découverte du graphène a attiré beaucoup d'attention et a ouvert la voie à la recherche de nouveaux matériaux 2D présentant des propriétés plus performantes. Tels que le graphite, d'autres matériaux formés de monocouches parallèles existent dans la nature ou peuvent être facilement synthétisés d'où on pourraient exfolier une monocouche 2D. On citera en particulier le nitrure de bore hexagonal hBN, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), le phosphorène noir P, les carbures de métaux de transition, les oxydes, le silicène, le germanène, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth. Dans ce contexte, des recherches théoriques et expérimentales sur ces nouveaux matériaux 2D ont abouti à la création de nouvelles familles 2D à partir de leurs formes tridimensionnelles selon leurs propriétés structurales, électroniques et leurs compositions chimiques. Dans ce qui suit, on présentera quelques exemples de ces matériaux 2D.

1.3 Exemples de nouveaux matériaux 2D

1.3.1 Le Nitrure de Bore hexagonal hBN:

Le nitrure de bore BN dans sa forme massive est connu depuis de nombreuses années et a été étudié théoriquement et expérimentalement dans ses différentes phases cristallines : hexagonale (h-BN), cubique (c-BN) et wurtzite (w-BN) [12]. Le h-BN est formé de couches parallèles de monocouches qui sont faiblement empilées hors du plan avec des forces de van der Waals [13, 14]. Chaque monocouche est de forme hexagonale et constituée d'atomes de bore B et d'azote N alternativement liés de manière covalente dans le plan Figure 1.2. On a pu exfolier une monocouche à 2D de ce matériau. Le h-BN 2D est un matériau chimiquement inerte et très résistant à l'oxydation. C'est un isolant et présente une conductivité thermique élevée. En raison de ses exceptionnelles propriétés, il a trouvé de larges applications dans les micro et nano dispositifs électroniques comme un isolant à haute conductivité thermique [13].

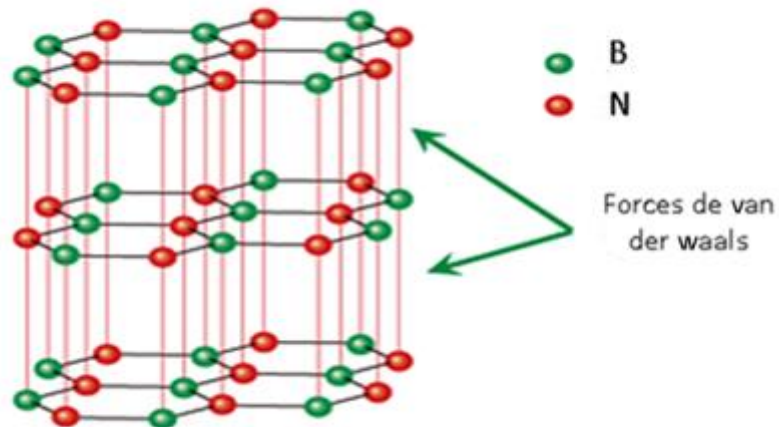


Figure 1.2 : Structure cristalline de h-BN [15].

1.3.2 Les dichalcogénures de métaux de transition:

Dans leurs formes volume, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) (Figure 1.3 a) de formule générale MX_2 [16], sont des matériaux à couches parallèles. Chaque couche est constituée d'une monocouche d'atomes d'un métal de transition M (généralement le

Généralités sur les matériaux bidimensionnels

Molybdène Mo, le Titane Tn et le Tungstène W) pris en sandwich (X-M-X) entre deux couches d'atomes d'un chalcogène X (généralement le sélénium Se, le soufre S ou le tellure Te) (Figure 1.3 b). Le disulfure de molybdène (MoS₂), le disulfure de titane (TiS₂) et le disulfure de tungstène (WS₂) ont attiré le plus d'attention. Les TMDC sont uniques en raison de leurs propriétés catalytiques, de photoluminescence, de leur bande interdite à gap direct et de leur haute résistance à l'eau. Ils ont une rigidité structurelle beaucoup plus élevée que le graphène ou le hBN. Toutes ces caractéristiques font des TMDC un concurrent approprié pour l'administration de médicaments ou de gènes, la thérapie photothermique (PTT) et photodynamique (PDT) et la bio-imagerie [17-18].

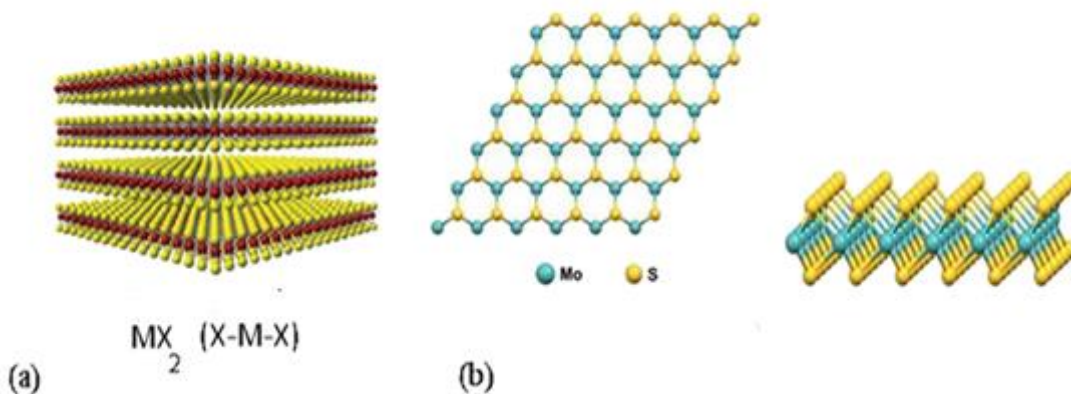


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure cristalline de MX₂ volume (a) et d'une monocouche MoS₂ vue de dessus (b) [19].

1.3.3 Phosphorène noir (BP) 2D

Le phosphore noir, également composé de couches parallèles de phosphorène. Un groupe de chercheurs de l'université de Fudan à Shanghai en 2014 a réussi à isoler quelques monocouches de phosphore noir, appelé phosphorène 2D [20]. Dans le phosphorène, chaque atome de phosphore P est lié par covalence à trois atomes de phosphore prenant la forme d'une bicouche sous forme du zigzag et d'une structure pliée sous forme de fauteuil. Bien que le BP présente d'excellentes propriétés électriques et mécaniques, son application est encore limitée à cause de son manque de stabilité dans les environnements aqueux ou dans l'air. Récemment, des chercheurs ont synthétisé plusieurs nanostructures de phosphore qui sont stables dans l'eau et dans l'air. Le phosphore est l'un des principaux éléments des acides

nucléiques, les matériaux phosphoriques sont aussi des biomatériaux ce qui les rendent des candidats parfaits pour les fabrication des médicaments à base de gènes [21].

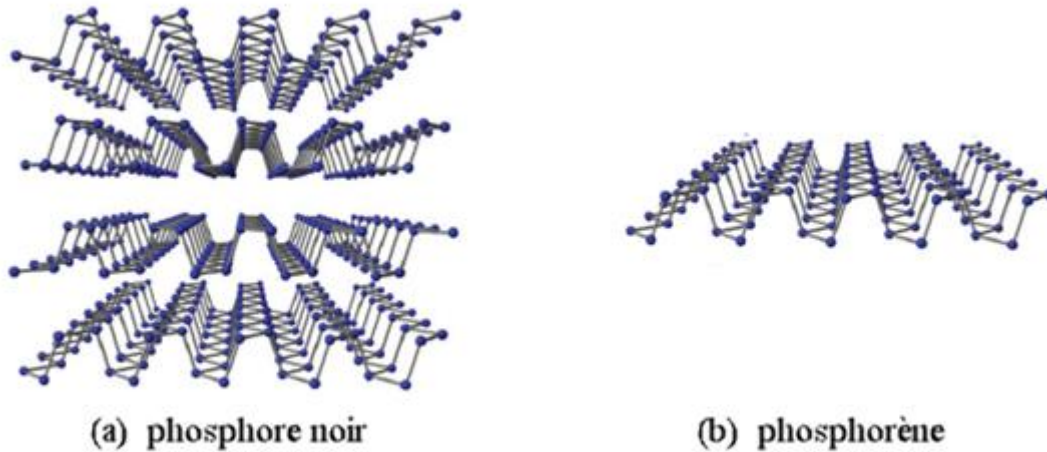


Figure1.4 : (a) Structure du Phosphore noir volume.

(b) Vue de dessus d'une couche de phosphorène noir [22].

1.3.4 Les oxydes 2D

Depuis la prédiction et la synthèse de la première monocouche d'un oxyde métallique "l'oxyde de zinc (ZnO)" [23,24] et qui a révélé des propriétés électroniques et optiques intéressantes [25], des études ont été alors menées sur des monocouches d'oxydes de la famille II-VI, qui avaient présenté une stabilité dynamique prometteuse tels que les semi-conducteurs BeO, CaO, MgO, ZnO et CdO [26].

De même de notre part, on s'est intéressé aussi à un oxyde métallique, l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) dans sa forme bidimensionnelle et qui peut être exfolier de sa forme tridimensionnelle à multicouches parallèles.

1.4 L'oxyde de Plomb alpha (α -PbO):

1.4.1 L'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) 3D:

L'oxyde de Plomb PbO dans sa forme tridimensionnelle se cristallise sous deux formes:

- L'oxyde de Plomb alpha α -PbO appelé litharge est un semi-conducteur de structure cristalline tétragonale, de couleur rouge stable à température ambiante. Il est produit en chauffant du plomb Pb à environ 600 °C dans de l'air ou dans de l'oxygène [27].
- L'oxyde de Plomb beta β -PbO appelé massicot est un semi-conducteur de structure cristalline orthorhombique, de couleur jaune, est stable à haute température. Il est obtenu par chauffage de l'oxyde PbO alpha qui se transforme à la phase β à partir de la température 488.5 °C [28].

L'oxyde de Plomb dans différentes dimensions (volumique et nanométrique) a suscité beaucoup de recherches dans la dernière décennie (Figure 1.5) [29].

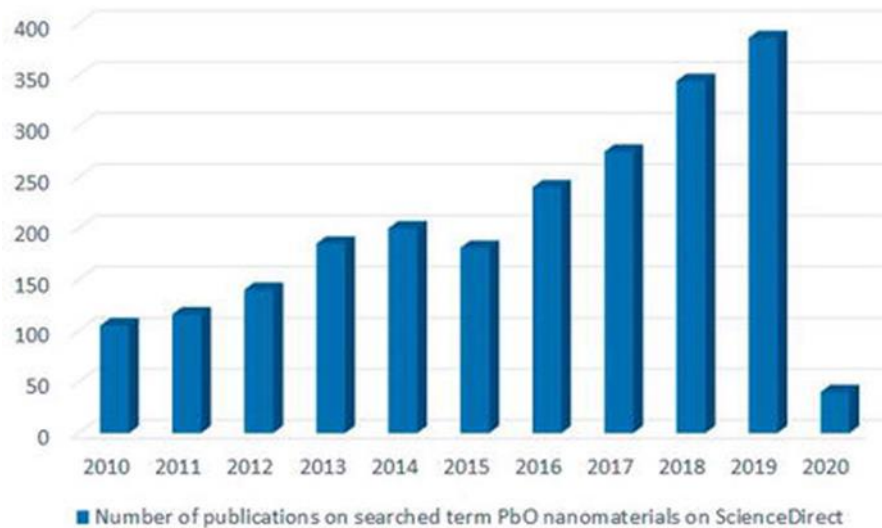


Figure1.5 : Les résultats des articles publiés dans "ScienceDirect" en recherchant le mot-clé «nanoparticules de PbO».[29]

1.4.2 Synthèse de l'oxyde de Plomb alpha bidimensionnel:

L'oxyde de Plomb alpha 3D se compose de couches parallèles de monocouches 2D. La synthèse de couches de différents nombre (Figure 1.6) a été réalisée par deux méthodes d'exfoliation "micromécanique et sonochimique" par l'équipe de Kumar 2018 [30]. L'exfoliation micromécanique a été réalisée sur différents substrats: un substrat de verre borosilicate (BSG), un substrat de silicium type n et un substrat Si oxydé thermiquement [SiO₂ (300 nm) / Si]. L'exfoliation sonochimique a été réalisée en phase aqueuse en utilisant un ultrasonicateur. Les détails de la synthèse sont décrits dans leur article [30].

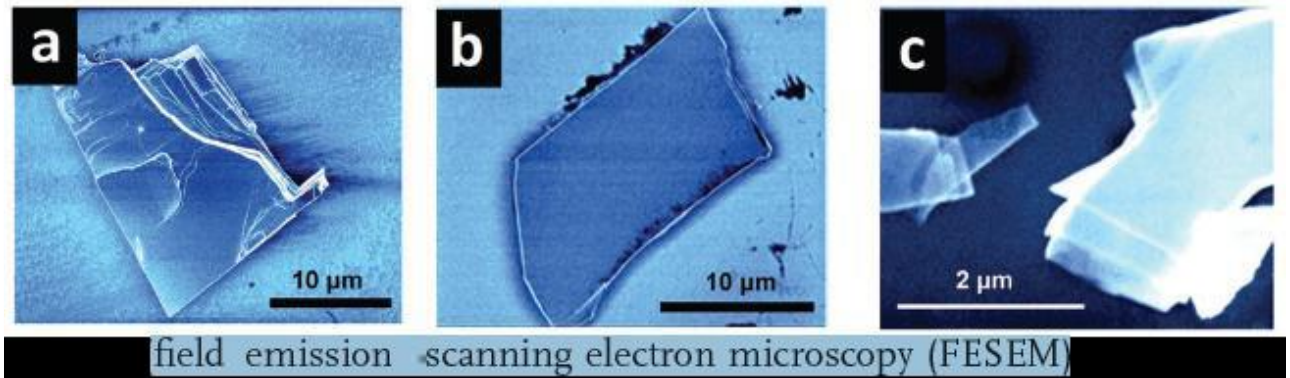


Figure 1.6: Images des couches atomiques de α -PbO avec a) 30 couches, b) 8 couches, c) quelques couches [30].

1.7 Propriétés et Applications du α -PbO:

Les matériaux 2D ont présenté souvent, des propriétés mécaniques, thermiques, électroniques, optiques et de transport plus performantes que leur homologue 3D, ce qui leurs a valu d'être de bon candidats pour diverses applications optoélectroniques en raison de leurs propriétés physiques de la modulation par effets de confinement quantique.

1.7.1 Propriétés et applications du α -PbO 3D:

Le α -PbO 3D a une très grande résistivité, c'est un semi-conducteur de large bande interdite (son gap indirect est $\sim 2,0$ eV et son gap direct est ~ 3 eV), le Pb très abondant dans la nature et ayant un numéro atomique Z atomique très élevée ($Z=82$) et une densité de $9,34$ g/cm³ [28], ce qui permet à cet oxyde d'avoir une grande puissance d'arrêt de rayonnement [31,32]. Il est aussi utilisé pour augmenter l'indice de réfraction du verre et pour rendre les matériaux céramiques électriquement et magnétiquement inertes [33]. À cause de sa stabilité thermique et de son faible coût, il est utilisé comme transducteur de rayons X dans la conversion directe de l'imagerie à rayons X [34]. Il a également des applications importantes dans les dispositifs photovoltaïques [35] telles que les cellules solaires [36], dans les pigments et les lubrifiants [37].

1.7.2 Propriétés et applications du α -PbO 2D:

L'étude expérimentale de l'équipe de Kumar a montré que l'oxyde de Plomb alpha dans sa forme bidimensionnelle présentait une hydrophobicité, une robustesse thermique, une stabilité, un comportement anticorrosif et une résistance aux acides [30].

De notre part , notre étude se portera sur la caractérisation théorique de ce nouveau matériau 2D par le calcul de ses propriétés structurales, électroniques et optiques qui pourrait trouver des applications dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, la photo catalyse ou le stockage d'énergie.

Références:

- [1] Peierls, R. E, Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincaré* **5**, (1935) 177-222.
- [2] Landau, L. D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, **11**, (1937) 26-35.
- [3] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*. **306**, (2004) 666-669.
- [5] W. H. Balmain, Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen, *Chemie*, **27**, (1842) 422–430.
- [6] Evans, J.W, Thiel, P.A, Bartelt, M.C, Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds, *Sur. Sci. Rep.* **61**, (2006) 1-128.
- [7] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen and Rodney S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, **442**, (2006) 282-286.
- [8] from word press, le graphène un matériaux miracle:
<https://tpe366.wordpress.com/structure/>
- [9] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ, Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, **446**,(2007)60-63.
- [10] A.K.Geim and k.s.novoselove, The rise of graphène, *nat .mater.*, **6**, (2007) 183-191.
- [11] C.NR.Rao,A.K.sood,K.S. subrahmanyam and A.Govindaj,Angew, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *chem.Int.*, **48**, (2009)7752-7777.
- [12] S. Veprék, The search for novel, superhard materials, *JVST A - Vacuum, Surfaces, and Films*,**17**, (1999)2401-2420.

- [13] A. Nag, K. Raidongia, K.P.S.S. Hembram, R. Datta, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao, Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties, *ACS Nano*, **4**, (2010) 1539–1544.
- [14] L. Liu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Structural and electronic properties of h-BN, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 104102
- [15] Masanobu Hiroki, Kazuhide Kumakura, and Hideki Yamamoto, Substrate-transfer Technique Using h-BN for GaN-based High-power Transistors, *NTT technical review*, (2020)
- [16] Varghese, S.S. Varghese, S.H. Swaminathan, S. Singh, K.K.Mittal, V. Two-Dimensional Materials for Sensing: Graphene and Beyond. *Electronics.*, **4**, (2015)651-687.
- [17] M. Karimi , P. Sahandi Zangabad, A. Ghasemi , M. Amiri, M. Bahrami, H. Malekzad, H. Ghahramanzadeh Asl, Z. Mahdih, , M. Bozorgomid, A. Ghasemi, M. R. Rahmani Taji Boyuk, and M. R. Hamblin, Temperature-Responsive Smart Nanocarriers for Delivery Of Therapeutic Agents: Applications and Recent Advances. *ACS applied materials & interfaces*, **8(33)**, (2016) 21107–21133.
- [18] A Zhang, Y. J. Yoshida, M. Suzuki, R. Iwasa, Y, 2D Crystals of Transition Metal Dichalcogenide and Their Iontronic Functionalities, *2D Materials*, **2**, (2015) 044004.
- [19] Lab Equipment, Chemicals and Supplies for Materials Science:
https://cdn.shopify.com/s/files/1/0823/0287/products/molybdenum-disulfide-structure_bcd2745f-232e-4029-87a4-618307612faa_1024x1024.jpg?v=1557494126
- [20] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye, Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, *ACS Nano* **8, 4**, (2014) 4033–4041.
- [21] Huimeng Wang, Lin Zhong, Yang Liu, Xin Xu, Chao Xing, Min Wang, Shu-Meng Bai, Chun-Hua Lu and Huang-Hao Yan , A Black Phosphorus Nanosheet-Based siRNA Delivery System for Synergistic Photothermal and Gene Therapy, *Chem .Com.*, **54**, (2018) 3142–5.
- [22] A. Ambrosia and M. Pumera, Exfoliation of layered materials using electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, (2018)7213-7224.
- [23] Z. C. Tu and X. Hu, Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B.*, **74**, (2006) 035434.

- [24] C. Tusche, H. L. Meyerheim, J. Kirschner, Observation of depolarized ZnO(0001) monolayers: Formation of unreconstructed planar sheets. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, (2007) 026102.
- [25] Q. Tang, Y. Li, Z. Zhou, Y. Chen, Z. Chen, Tuning electronic and magnetic properties of wurtzite ZnO nonosheets by surface hydrogenation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, (2010) 2442-2447.
- [26] H. Zheng, X. B. Li, N. K. Chen, S. Y. Xie, W. Q. Tian, Y. Chen, H. Xia, S. B. Zhang and H. B. Sun, Monolayer II-VI semiconductors: A first-principles prediction. *Phys. Rev. B.*, **92**, (2015) 115307.
- [27] F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons Inc. (1988).
- [28] L. Zhang, F. Guo, X. Liu, J. Cui, Y.T. Qian, Metastable PbO crystal grown through alcohol-thermal process, *Cryst. Growth*. **280**, (2005) 575-580.
- [29] Amra Bratovicic. *Synthesis, Characterization, Applications, and Toxicity of Lead Oxide Nanoparticles*, IntechOpen, (2020).
- [30] P. Kumar, J. Liu, P. Ranjan, Y. Hu, S. S. Yamijala, S. K. Pati, J. Irudayaraj and G. J. Cheng, Alpha Lead Oxide (α -PbO): A New 2D Material with Visible Light Sensitivity, *Small* **14**, (2018) 1703346.
- [31] Schottmiller, J.C., Photoconductivity in Tetragonal and Orthorhombic Lead Monoxide Layers. *J. Appl. Phys.*, **37**, (1966)3505-3510.
- [32] Dalven, R., A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. *Infrared Physics*. **9**, (1969)141-184.
- [33] J.F. Shackelford and R.H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer chapter. **9**, (2008) 151–168.
- [34] C. A. Cattley, A. Stavrinnadis, R. Beal, J. Moghal, A. G. Cook, P. S. Grant, J. M. Smith, H. Assender, and A. A. Watt, Colloidal synthesis of lead oxide nanocrystals for photovoltaics. *Chem. Commun.*, **46**, (2010) 2802-2804.
- [35] H. Zhang, J. Ouyang, High-performance inverted polymer solar cells with lead monoxide-modified indium tin oxides as the cathode, *Org. Electron.*, **12**, (2011)1864-1871.
- [36] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal BN and related systems, *Phys. Rev. B*, **51**, (1995) 6868-6875.

- [37] J. S. Zabinski , M. S. Donley ,V. J. Dyhouse and R. Moore, Synthesis and Characterization of PbO Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *MRS. Proceedings*. **235**, (1992) 849.

Chapitre 2 : La Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction :

Au début du 20^{ème} siècle, la mécanique classique ne permettait pas de décrire clairement le comportement des petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Naissait alors la mécanique quantique qui démontra que ces petites particules sont en effet régies par des lois quantiques permettant de calculer et de prédire différentes propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. D'après le premier postulat de la mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Le problème est que la résolution exacte d'une telle équation, pour un système à plusieurs corps en fortes interactions constitué de plusieurs électrons et noyaux, était impossible. Vint alors la méthode des premiers principes qui avait pour but de trouver une solution à l'équation de Schrödinger à travers une série d'approximations et de simplifications.

Dans ce chapitre, on présentera ces différentes approximations pour aboutir à la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité considérée dans notre travail pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.2 Équation de Schrödinger

On peut calculer toutes les propriétés d'un solide, à l'aide de la mécanique quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger à plusieurs corps dépendante du temps:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système à plusieurs corps.

$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$ est la fonction d'onde de ce système et qui dépend des coordonnées électroniques, nucléaires et du temps.

Les variables \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_I sont les vecteurs positions des électrons et des noyaux respectivement.

Dans le cas stationnaire, l'équation de Schrödinger devient indépendante du temps et se simplifie à:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.2)$$

E : représente l'énergie totale du système.

$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$: la fonction d'onde du système;

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions cinétique et potentielle:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e_e} + \hat{V}_{n_e} + \hat{V}_{n_n} \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m} : \text{énergie cinétique des } N_e \text{ électrons .} \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} : \text{énergie cinétique des } N_n \text{ noyaux .} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{e_e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} : \text{énergie de répulsion électron - électron} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{n_e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} : \text{énergie d'attraction noyau - électron} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{n_n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} : \text{énergie de répulsion noyau - noyau.} \quad (2.8)$$

Les indices $\{i; j\}$ et $\{I; J\}$ sont utilisés respectivement pour les électrons et les noyaux.

m et M_I représentent respectivement la masse de l'électron et celle du noyau.

L'équation de Schrödinger comporte $(3N_e + 3N_n)$ variables. Elle est impossible à résoudre.

Plusieurs approximations se sont succédé pour trouver une solution approchée à cette équation.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born et Oppenheimer (1927) [2] se base sur le fait qu'en raison de la masse très élevée des noyaux par rapport à celle des électrons, le mouvement des noyaux est très lent comparée à celui des électrons, les noyaux peuvent alors être considérés comme fixes. Comme conséquences, l'équation (2.2) se simplifie: le terme de l'énergie cinétique des noyaux est nul, le terme de l'interaction noyau-noyau est pris comme une constante et le terme de l'interaction électron noyau comme une énergie de potentiel d'attraction externe V_{ext} due aux noyaux fixes. Le mouvement des électrons est alors découplé de celui des noyaux, l'opérateur Hamiltonien \hat{H}_{elec} des électrons s'écrit comme suivant :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e_e} + \hat{V}_{ext} \quad (2.9)$$

\hat{T}_e : énergie cinétique des électrons.

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

\hat{V}_{ext} : énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux.

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

$$\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \phi(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.10)$$

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

$$\hat{H}_{elec}\psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{tot} \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.11)$$

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

La résolution de l'équation (2.2) se simplifie alors à un problème à $3N_e$ variables décrivant le mouvement de N_e électrons en interaction entre eux, se mouvant dans un potentiel externe des noyaux. La résolution d'une telle équation reste toujours impossible d'où la nécessité à recourir à d'autres approximations.

2.4 Approximation de Hartree-Fock :

2.4.1 Approximation de Hartree:

Appelée aussi approximation orbitale, cette approximation a été introduite par Hartree en 1928 [3]. Son principe était de considérer chaque électron comme une particule indépendante se déplaçant dans le champ des autres électrons plus le champ des noyaux. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron (système à plusieurs électrons) à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons en plus du champs due aux noyaux fixes (le terme de l'énergie potentielle de l'électron dans le champ du potentiel des N_n noyaux reste comme il est dans l'équation de shrodinger (système à un électron). Subséquemment, la fonction d'onde à N électrons se ramène à un produit de N fonctions d'ondes mono-électroniques à un seul électron. Cette fonction d'onde résultante est appelé fonction d'onde de Hartree dont l'expression est:

$$\psi_H(r) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (2.12)$$

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:

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

$-\frac{\nabla_i^2}{2}$: énergie cinétique d'un électron

$-\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$: énergie potentielle de l'électron dans le champ du potentiel des N_n noyaux.

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

$\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique des $(N - 1)$ électrons.

2.4.2 Approximation de Hartree-Fock:

L'approximation de Hartree ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli en décrivant le système électronique. La forme de la fonction d'onde multiélectronique doit considérer les électrons comme des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque) et qui vérifient le principe d'exclusion de Pauli. À cause de ses caractéristiques de l'électron, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques, ce qui a été négligé par Hartree. Pour prendre en compte cette antisymétrie et appliquer le principe d'exclusion de Pauli, Fock [4, 5] proposa en 1930 une autre classe de fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

$\psi_i(\mathbf{r}_i)$: étant la fonction d'onde mono électronique, nommée la spin-orbitale, produit d'une orbitale dépendant des coordonnées spatiales par la fonction qui définit l'état de spin de l'électron.

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

2.5 Fondations de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

2.5.1 Introduction :

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [7]. Inspirés par les travaux de Thomas et Fermi [8.9] qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron peut être directement obtenue en utilisant sa densité électronique. Hohenberg et Kohn ont généralisé ces travaux, pour tout système électronique, par deux théorèmes montrant l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental de ce système.

2.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Théorème 1 :

L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, soit :

$$E = E[\rho(r)] \tag{2.15}$$

Théorème 2:

Il existe une fonctionnelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique ρ et que cette dernière n'est autre que la densité électronique exacte de l'état fondamental ρ_{fond} Cette fonctionnelle s'exprime:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) dr \tag{2.16}$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \tag{2.17}$$

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique et $V[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron.

La connaissance de cette fonctionnelle permet alors de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système ainsi que les propriétés à l'état fondamental. Mais, l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle limite considérablement l'exploitation de cette approche, Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn

2.5.3 Equations de Kohn-Sham :

L'approche de Kohn et Sham a montré qu'il est possible, de remplacer un système à plusieurs électrons interagissant par un système fictif d'électrons sans interaction possédant une même densité électronique $\rho(r)$. Il suffit de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [10]. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + \int V_{e-n} \rho(r) dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.18)$$

$$\text{Avec : } V_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.19)$$

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

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

$E_{XC}[\rho(r)]$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tous les termes énergétiques qui ne figurent pas dans les trois termes de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ cela concerne entre autres les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

$$E_{XC}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)]) + (V[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)]) \quad (2.20)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham était d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a comme inconnus dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons en minimisons (2.18) , c'est la première équation de Kohn Sham.

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.22)$$

La seconde équation représente le système de N équations mono-électroniques de Schrödinger qui débouchent sur les N états $\phi_i(r)$ de Kohn-Sham par la résolution de l'équation monoélectronique de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.23)$$

Avec ϵ_i les énergies de Kohn-Sham des états des N électrons. Il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système, c'est la troisième équation de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.24)$$

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

2.5.4 Principe du cycle auto-cohérent:

- 1- On commence par une densité initiale de départ ρ_0 pour la première itération.
- 2- À partir de ρ_0 , on calcule le potentiel effectif $V_{eff}[\rho(r)]$.
- 3- On résout les équations de Kohn-Sham.
- 4- On calcule la nouvelle densité ρ
- 5- On compare cette densité calculée ρ avec la densité de départ en vérifiant notre critère de convergence. Si elle ne vérifie pas on refait une autre itération (retourner à l'étape 1) mais en on mixe ρ et ρ_0 .
- 6- On refait ce cycle auto-cohérent jusqu'à ce que le critère de convergence est vérifié. On aboutit alors à la densité de notre état fondamental qui nous permettra de calculer d'autres propriétés.

Nous pouvons résumés ce cycle par le schéma suivant :

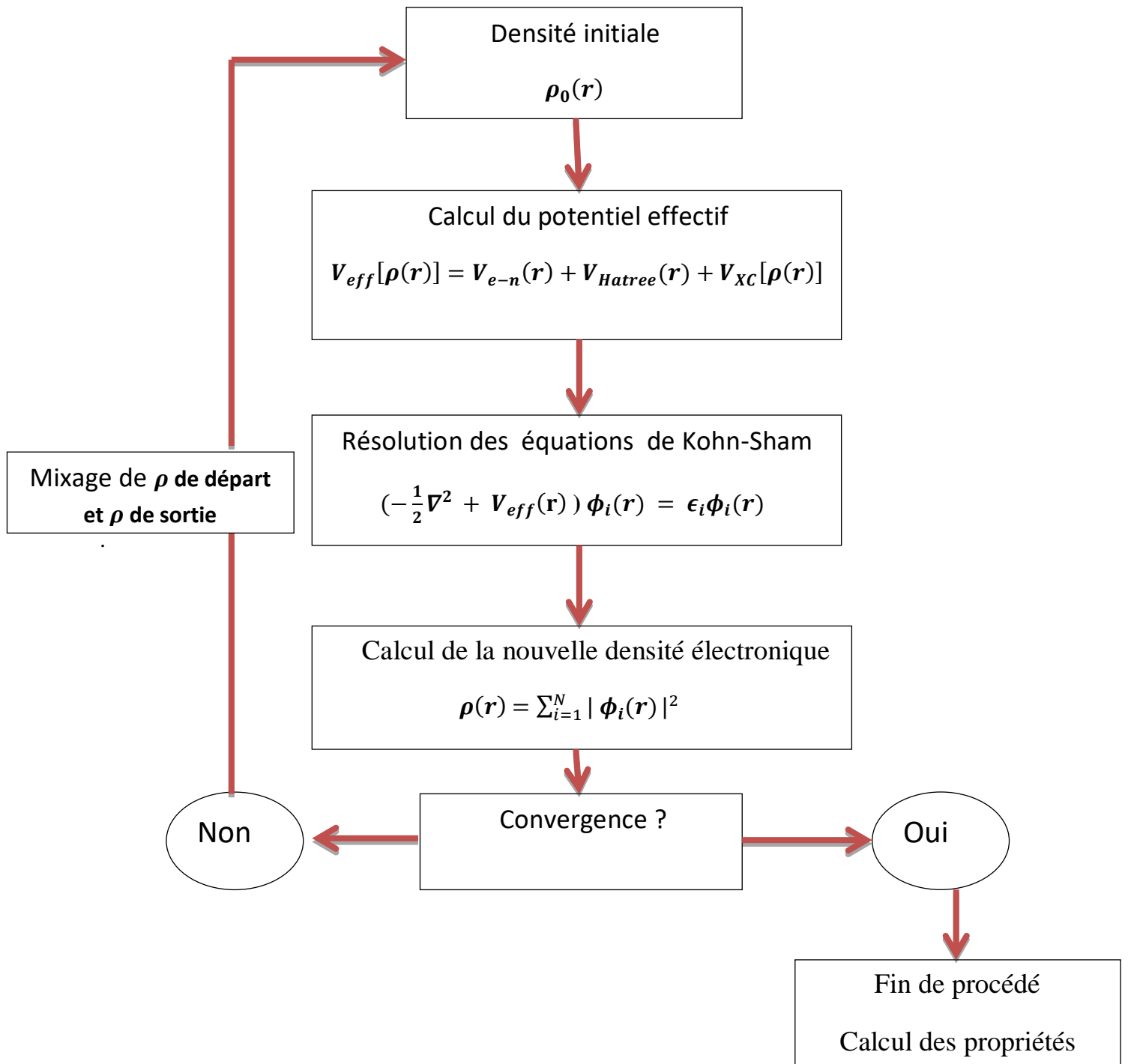


Figure 2.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.

2.6 Approximation du terme d'échange et de corrélation (XC) :

Au sein des équations de Kohn-Sham, la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposés.

2.6.1 Approximation de la densité locale LDA:

L'idée de base de l'approximation de la densité locale (LDA) (local density approximation) consiste à considérer la densité électronique comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette approximation la densité électronique est supposée localement uniforme. Elle varie donc lentement en fonction de la position \mathbf{r} donc les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local:

$$V_{XC}[\rho] \approx V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.26)$$

Nous pouvons approximer la fonctionnelle d'échange corrélation E_{XC} sous la forme suivante

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho] d^3r \quad (2.27)$$

Le terme ϵ_{XC} peut-être divisée en deux contributions échange et corrélation:

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (2.28)$$

La partie d'échange, ϵ_X représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons d'une densité particulière, a été dérivée à l'origine par Bloch et Dirac à la fin des années 1920 [11]. L'échange peut être calculé analytiquement par :

$$\epsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (2.29)$$

Par contre il n'existe pas une expression analytique explicite de ce type connue pour la corrélation, mais peut être obtenue avec une grande précision à partir de calculs Monte Carlo quantique du gaz homogène d'électrons [12, 13]

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA.

L'énergie d'échange et de corrélation ϵ_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (2.31)$$

Cette approximation est raisonnable uniquement pour des systèmes dont la densité varie lentement et permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental.

2.6.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA :

La plupart des systèmes réels sont inhomogènes, la densité électronique possède une variation spatiale. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation), est une méthode qui prend en compte cette variation de la densité en exprimant l'énergie d'échanges et de corrélation en fonction de la densité ρ et du gradient de la densité $\nabla\rho$ (sa dérivée première).

La fonctionnelle de l'énergie et de corrélation s'écrit dans sa forme générale [13]

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

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

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

$f_{XC}[\rho, \nabla\rho]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme ϵ_{XC} en LDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de très nombreuses paramétrisations de la fonction f_{XC} en GGA, nous les mentionnons Perdew, Burke et Ernzerhof [14]. qui sera utilisé dans le calcul des différentes caractéristiques de notre travail.

2.7 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes :

Le théorème de Bloch est fondé sur la symétrie de translation dans un réseau cristallin dans lequel les atomes ou les ions sont rangés, dans l'espace, de manière périodique et de façon infinie. Le théorème de Bloch [15] énonça que la fonction d'onde d'un électron dans tout potentiel périodique est le produit d'une onde plane par une fonction périodique $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le potentiel cristallin:

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

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

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

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.34)$$

où \vec{G} est aussi un vecteur appartenant à ZB.

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

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

Pour décrire cette fonction d'onde mono-électronique, il faudrait un nombre infini d'ondes planes. Mais, en pratique, on utilise une base fini d'ondes planes limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes où chaque vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ de cette base vérifie la condition:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.36)$$

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 (CPU et RAM) et de temps de calcul.

2.8 Intégration de la zone de Brillouin et points k :

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques dans l'espace réel à celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini de l'espace réciproque, la première zone de Brillouin. Pour un calcul très précis, l'intégration dans ZB requière l'utilisation d'un maillage $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ très dense mais cela a pour conséquence un temps de calcul très grand. Il faut alors diminuer le nombre de points k d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode de maillage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [16] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie. Sachant que la taille de la maille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque est petit, on aura besoin d'un nombre moins important de 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_{k_x} et n_{k_y} points k dans les directions k_x et k_y le double que n_{k_z} dans la direction k_z .

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

2.9.1 Pseudo-Potentiel:

Dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur regroupés avec les noyaux pourront être considérés comme des ions rigides (l'approximation du cœur gelé) [17]. La méthode du pseudo potentiel repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudo-potentiel plus faible. L'approximation du pseudo-potentiel consiste à considérer les électrons de valence en interaction avec le potentiel créé par les ions rigides (noyau et les électrons de cœur). La région du cœur est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2.2)

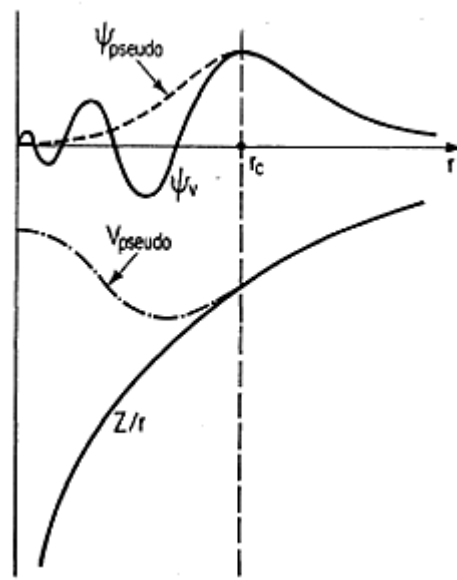


Figure 2.2: Illustration schématique des potentiels tout-électron (lignes pleines) et pseudo électron (lignes pointillées) et leurs fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel se rejoignent tous les électrons et les pseudo-électrons est désigné par r_c [18]

2.9.2 Le formalisme PAW :

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

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

2.10 Code VASP :

Le code VASP [21] est un logiciel commercial développé à l'Université de Vienne en Autriche. Dans notre cas, on a choisi ce code pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une monocouche de l'oxyde de plomb alpha. Le code VASP utilise la méthode du pseudo-potentiel (PP) avec un ensemble de base d'ondes planes PAW (Projector Augmented Wave) qui sont efficaces dans notre cas:

- ✓ Ce code permet d'effectuer des calculs DFT en utilisant des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'onde planes adaptés aux calculs périodiques. Un compromis raisonnable entre précision et vitesse de calcul justifie le choix de l'énergie de coupure E_{cut} et donc le nombre fini d'ondes planes utilisé dans la base de calcul.
- ✓ Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de point k de la première zone de Brillouin (chaque point contribuant au potentiel électronique).
- ✓ Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie générée par la méthode de Monkhorst.

2.11 Les fichiers principaux du code Vasp :

La détermination de l'état fondamental du système électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de diagonalisation de Hamiltonien de Kohn-Sham de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham.

Le code VASP utilise 4 fichiers d'entrée:

- Le fichier POSCAR inclue le type du réseau de la maille directe du matériau, les paramètres de maille et les composantes des vecteurs fondamentaux, le type d'atomes de cette structure et leurs positions dans cette maille.
- Le fichier POTCAR contient les pseudo-potentiels des types d'atomes suivant l'approximation LDA ou GGA choisie.
- 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 seront affichés à la fin selon le calcul demandé. Un exemple d'un organigramme de calcul du VASP est présenté dans la figure 2.3.

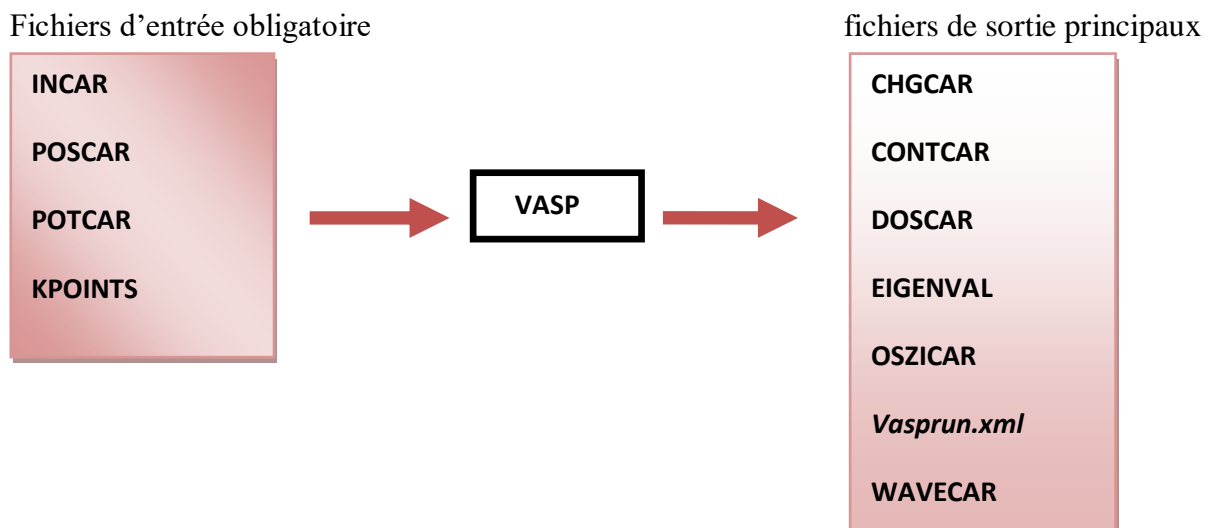


Figure 2.3 Exemple d'un organigramme de calcul du code VASP .

Références:

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* **28** (6), (1926) 1049-1070.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* **84**, (1927) 457 -484.
- [3] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, (1928) 89-110
- [4] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Physik.* **61**, (1930) 126–148
- [5] V. Fock, Selfconsistent field mit Austausch für Natrium, *Z. Physik.* **61**, (1930) 795-805.
- [6] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, et D. S. Lambrecht, Linear-scaling methods in quantum chemistry, in “Review in Computational Chemistry” **23**, VCH Publishers NY ,(2007) 1-82.
- [7] P. C. Hohenberg et W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas , *Phys. Rev.* **136**, (1964) 864.
- [8] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [9] E. Fermi, Total energy evaluation in the Strutinsky shell correction method, *Rend. Accad. Naz. Lincei* .**6**, (1927) 602.
- [10] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method , *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [11] P. A. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom , *Math. Proc. Cam. Phil. Soc.* **26**, (1930) 376.
- [12] M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 566-569.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ,*Phys. Rev. A* **140**, (1965) 1133-1138.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865.
- [15] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Physik* . **52**, (1928) 555-600.
- [16] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev.* **B 13**, (1976) 5188-5192.

- [17] U.V. Barth, C.D. Gelatt , Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, *Phys. Rev.* **B 21**, (1980) 2222.
- [18] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias et J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* **64**, (1992) 1045-1097.
- [19] P. Blochl , Projector augmented-wave method, *Phys. Rev.* **B 50**, (1994) 17953- 17979.
- [20] G. Kresse, et D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev.* **B 59**, (1999) 1758-1775.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev.* **B 54**, (1996) 1169-11186.

Chapitre 3 : propriétés structurales

Chapitre 3

Propriétés structurales

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on présentera les résultats de calcul des propriétés structurales de l'oxyde de Plomb α -PbO dans sa forme bidimensionnel, obtenus dans les approximations LDA et GGA en utilisant le code VASP.

Nous comparerons nos résultats avec d'autres résultats théoriques pour cette structure bidimensionnelle et nous les comparerons aussi avec les résultats calculés pour sa forme tridimensionnel (3D) dans les approximations LDA et GGA de la référence [1] utilisant le même code VASP.

3.2 Structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) dans sa forme tridimensionnelle (volume):

La structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha 3D est une structure tétragonale primitive (Figure 1.a) de paramètres de maille expérimentaux $a = 3.99 \text{ \AA}$ et $c = 5.01 \text{ \AA}$ [3]. Le groupe d'espace de cette structure est P4/nmm dans la notation d'Hermann- Mauguin.

La maille primitive expérimentale du α -PbO est composée de 2 atomes d'oxygène de coordonnées (0.00; 0.00; 0.00) et (0.50; 0.50; 0.00), et de 2 atomes de Plomb de coordonnées (0.00; 0.50; 0.24) et (0.50; 0.00; 0.76) [3]. Cette structure est en forme de couches (feuilletés) parallèles au plan xOy (Figure 1.b). Deux couches successives parallèles sont séparées de 2.6052 \AA . L'épaisseur de chaque couche est de 2.4048 \AA [3]. Chaque couche du α -PbO est formée d'une couche centrale d'atomes d'oxygène O sandwichée par deux couches symétriques d'atomes de Plomb Pb (Figure 1.b).

Un atome de Plomb Pb est lié à 4 atomes d'oxygène formant une pyramide carrée de sommet l'atome de Pb et de base carrée les 4 atomes d'oxygène (Figure 1.c). Les liaisons Pb-O entre les atomes du Pb de la couche supérieure et les atomes O de la couche centrale sont en forme de zigzag dans les directions Ox et Oy (Figure 1.d). De même pour les liaisons Pb-O entre la couche inférieure des atomes Pb et la couche centrale des atomes O sont aussi en forme de

zigzag mais décalées par rapport aux liaisons de la couche supérieure d'une distance $\frac{a}{2}$ dans les directions Ox et Oy (Figure 1.d). La liaison Pb-O est fortement polarisée due à la forte différence d'électronégativité de l'atome d'oxygène (3.758) et celle de l'atome de Plomb (1.746) [4]. La géométrie de cette structure ainsi que la forte polarité de la liaison Pb-O sont les conséquences directes de l'apparition d'une faible interaction d'attraction de van der Waals responsable de la cohésion entre les couches parallèles de l'oxyde de Plomb [5].

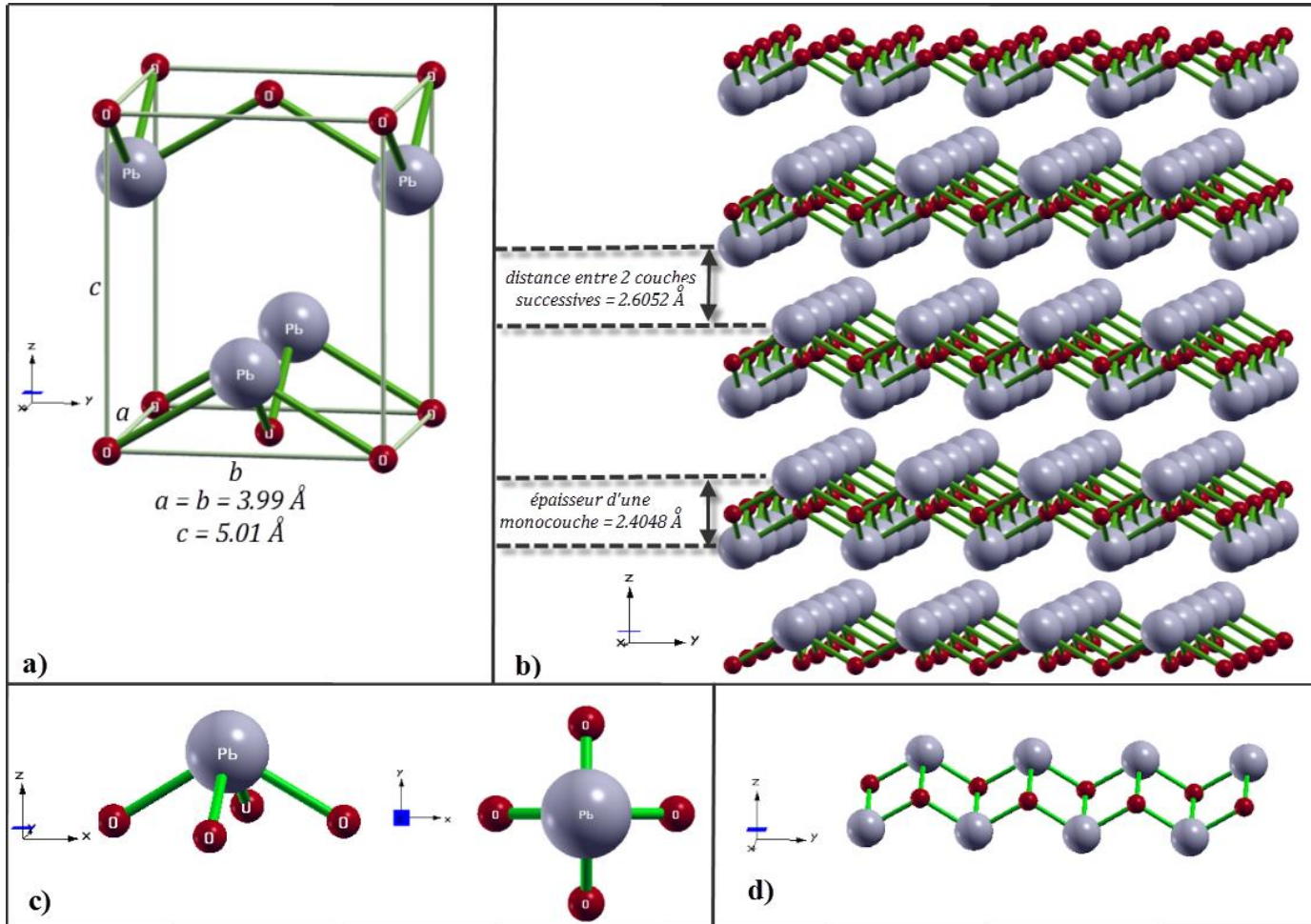


Figure 3.1: a) Maille primitive de l'oxyde de plomb alpha (α -PbO)
 b) Structure en couches (feuillet) parallèles au plan xOy de l'oxyde de plomb alpha.
 c) Pyramide carrée représentant les liaisons de l'atome de plomb avec les 4 atomes d'oxygène.
 d) Liaisons Pb-O en forme de zigzag dans la direction Oy (même forme dans la direction Ox)
 Les figures ont été réalisées par le logiciel XCrySDen [2].

3.3 Structure cristalline de l'oxyde de Plomb alpha bidimensionnel:

Comme on l'a mentionné au chapitre 1, l'oxyde de Plomb alpha dans sa forme 2D a été récemment extrait de sa forme tridimensionnelle (volume) par deux méthodes expérimentales: l'exfoliation micromécanique et l'exfoliation sonochimique [6]. Cette forme 2D est une monocouche de l'oxyde de Plomb 3D, elle est donc formée d'une couche centrale d'oxygène sandwichée par deux couches symétriques d'atomes de Plomb avec la même géométrie que celle de sa forme volume.

Cette structure 2D appartient aussi au même groupe de symétrie que celle de sa forme 3D. La hauteur de l'atome de plomb par rapport à la couche centrale des atomes d'oxygène est notée $(Z_{Pb} - Z_O)$. L'épaisseur de cette monocouche est alors $2Z_{Pb}$. Une vue de face et une autre de dessus sont représentées dans les figures 2.a et 2.b. Pour calculer les différentes propriétés du α -PbO dans sa forme 2D par le code VASP, on a utilisé une maille fictive tétragonale de paramètres $a = b$ et un large paramètre $c = 24 \text{ \AA}$ représentant un large vide dans la direction de l'axe z (figure 2.c).

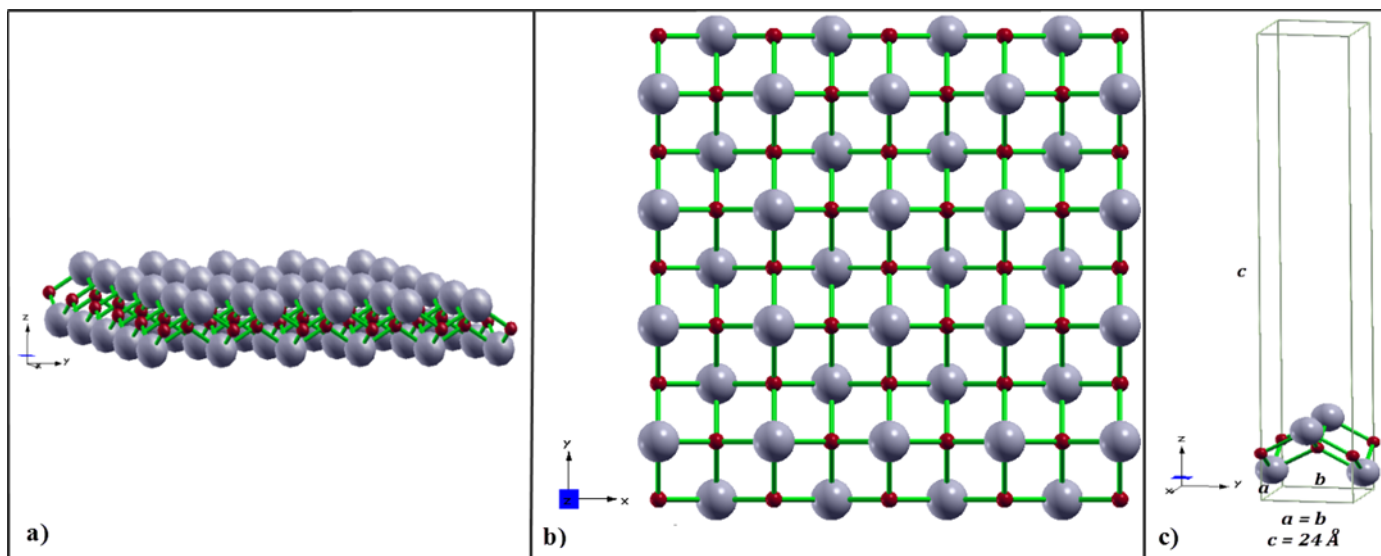


Figure 3.2: a) Vue de face d'une monocouche de l'oxyde de Plomb alpha.
 b) Vue de dessus d'une monocouche de l'oxyde de Plomb alpha.
 c) Maille primitive modélisant une monocouche de l'oxyde de Plomb alpha.
 Les figures ont été réalisées par le logiciel XCrySDen [2].

3.4 Optimisation des paramètres de calcul E_{cut} et $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$:

Pour le code VASP, avant de procéder aux calculs des propriétés de notre matériau, deux paramètres essentiels doivent être fixés: l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre minimal de points k (maillage dans la première zone de Brillouin $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$) à partir desquels l'énergie totale E de notre système se stabilise. Cela réduira le temps de calcul et permettra d'obtenir des résultats fiables et justifiés.

Pour cela, en utilisant le paramètre de maille expérimental $a = 3.99 \text{ \AA}$ ainsi que les coordonnées expérimentales des atomes de la maille du $\alpha\text{-PbO}$ volume [3], on fixe le nombre de point k à une valeur arbitraire et on fait varier l'énergie de coupure E_{cut} à partir de 400 eV jusqu'à 900 eV par pas de 50 eV et à chaque valeur E_{cut} on calcule la valeur de l'énergie totale E . On trace la courbe de E en fonction de E_{cut} (Figure 3.2). On remarque qu'à partir de $E_{cut} = 700 \text{ eV}$ l'énergie E se stabilise. On utilisera l'énergie de coupure $E_{cut} = 700 \text{ eV}$ pour calculer toutes les propriétés de notre matériau.

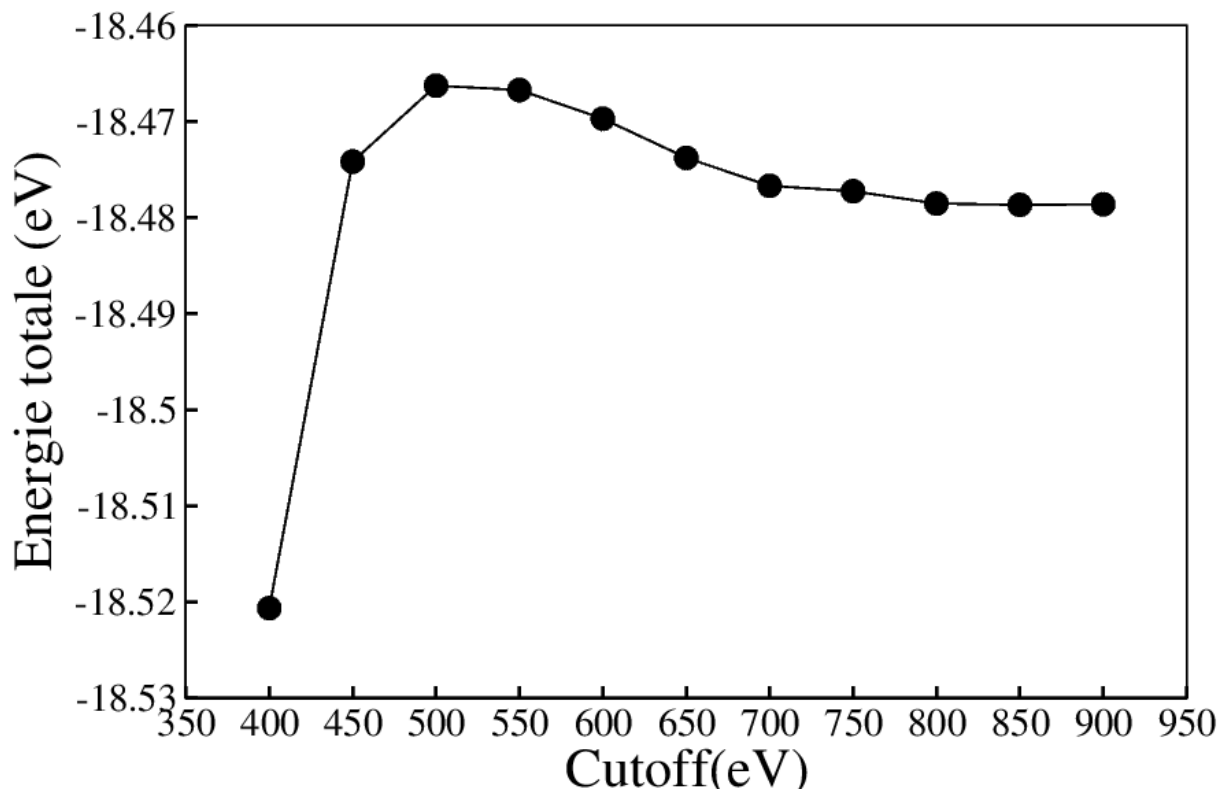


Figure 3.3 : Energie totale E en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

Pour calculer le nombre minimal $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ de points k , on fixe E_{cut} à 700 eV et on fait varier le nombre de point k , choisi selon la méthode de Monkhorst-Pack, de $4 \times 4 \times 1$ jusqu'à $18 \times 18 \times 1$ et on calcule à chaque fois l'énergie totale E . On trace la courbe de E en fonction de $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ (Figure 3.3). On remarque que l'énergie totale se stabilise à partir du nombre $14 \times 14 \times 1$. Pour toutes les propriétés structurales qu'on va calculer, on utilisera la grille de points k : $14 \times 14 \times 1$.

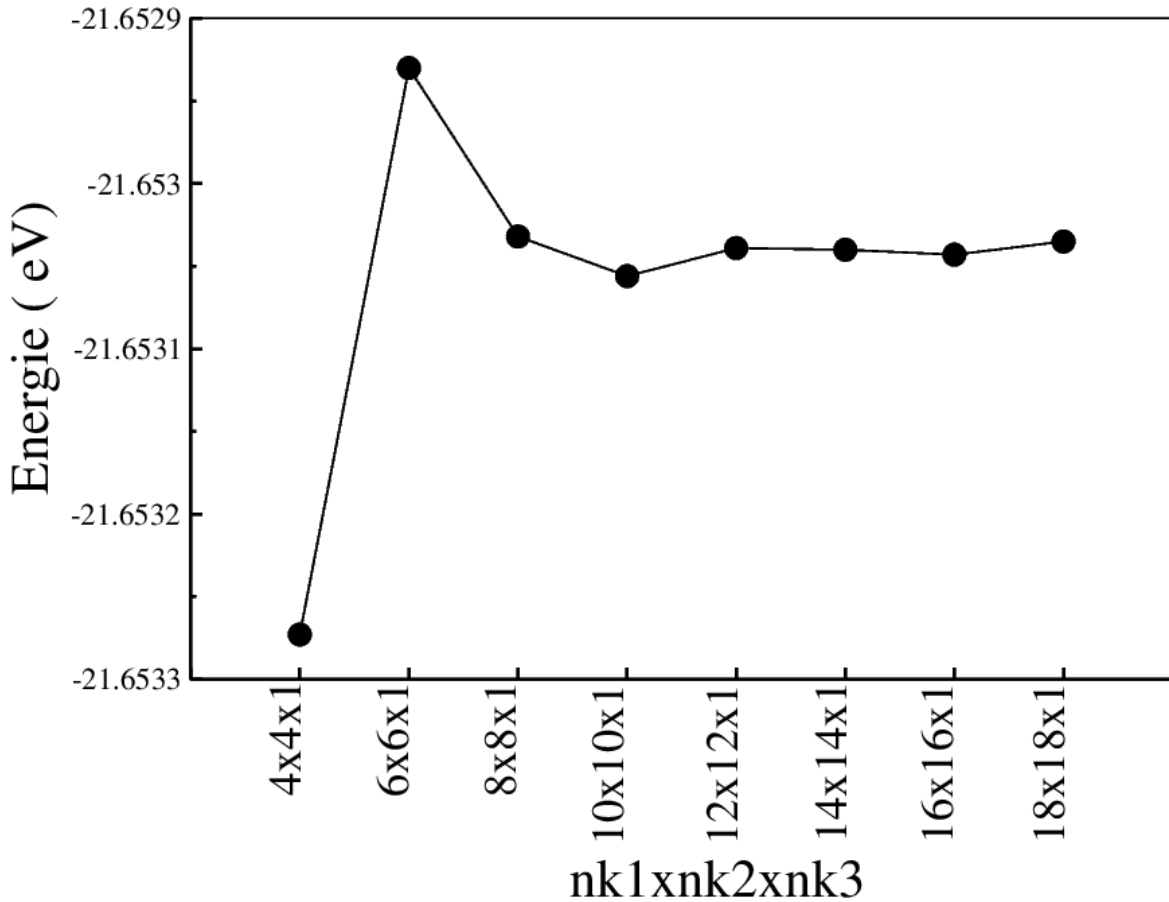


Figure 3.4 : Energie totale E en fonction de la grille $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ de nombre de points k

3.5 Calcul des paramètres de structure du α -PbO bidimensionnel:

Dans cette partie, on présentera nos résultats de calcul des propriétés structurales α -PbO bidimensionnel dans les approximations GGA et LDA. Ces résultats incluront les paramètres de structures suivants: paramètre de maille a , la distance d_{Pb-O} de la liaison entre l'atome de Plomb Pb et l'atome d'oxygène O, la hauteur $(Z_{Pb} - Z_O)$ de l'atome de Plomb Pb par rapport au plan horizontal des atomes d'oxygène, les angles \widehat{OPbO} et \widehat{PbOPb} des liaisons O-Pb-O et Pb-O-Pb respectivement. On calculera aussi l'énergie de cohésion de notre monocouche de α -PbO. Ces résultats seront commentés et comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux.

3.5.1 Calcul des paramètres de structure du α -PbO:

- Paramètres de calcul: pour les deux approximations LDA et GGA, on utilise les paramètres de calcul $E_{cut} = 700 \text{ eV}$ et $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz} = 14 \times 14 \times 1$.

- On fixe le paramètre $c = 24 \text{ \AA}$ représentant la simulation du vide dans la direction z .
- Le groupe d'espace de la structure bidimensionnelle utilisé dans les calculs est $P4/nmm$ selon la notation Hermann-Mauguin.
- Sachant que le paramètre expérimental de la maille du α -PbO tridimensionnelle est $a = 3.99 \text{ \AA}$ et en se basant sur le principe que la LDA sous-estime les paramètres de maille comparés à ceux de l'expérience [7], on a calculé l'énergie totale E en fonction du paramètre de maille a dans un intervalle de $[3.87 \text{ \AA}; 3.95 \text{ \AA}]$ allant par pas de 0.01 \AA tout en relaxant à chaque calcul les positions des 2 atomes de Pb et des 2 atomes de O.
- On refait les mêmes calculs pour la GGA mais dans l'intervalle $[4.01 \text{ \AA}; 4.08 \text{ \AA}]$ allant par pas de 0.01 \AA en se basant sur le principe que la GGA sur-estime les paramètres de maille comparés à ceux de l'expérience [7].
- Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 3.4 et 3.5 pour la LDA et la GGA respectivement. On ajuste les résultats quadratiquement selon des paraboles.
- On calcule à partir des équations de ces deux paraboles le paramètre fondamental de notre structure qui correspond à l'énergie minimale correspondant à la LDA et à la GGA.
- Pour chaque paramètre fondamental calculé par la LDA et la GGA, on calcule les coordonnées de vectrices positions relaxées des atomes de Pb et de O correspondant à l'état fondamental.
- En utilisant le logiciel XCrySDen [2] on calcule d_{Pb-O} , $(Z_{Pb} - Z_O)$ et les angles \widehat{OPbO} et \widehat{PbOPb} .

Nos résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.1 où ils sont comparés avec les résultats théoriques publiés récemment pour le α -PbO bidimensionnel.

On remarque que dans l'approximation GGA, nos résultats concordent avec ceux calculés récemment [9- 12] pour la même approximation. Le paramètre de maille a et la distance d_{Pb-O} calculés par la GGA (4.045 \AA ; 2.3469 \AA) sont supérieurs à ceux de la LDA (3.9131 \AA ; 2.2930 \AA) à cause principalement de la sous-estimation des forces d'attraction de la GGA comparées à celles de la LDA [8]. La largeur de la monocouche du α -PbO calculée par la LDA (2.3914 \AA) est supérieure à celle calculée par la GGA (2.3814 \AA).

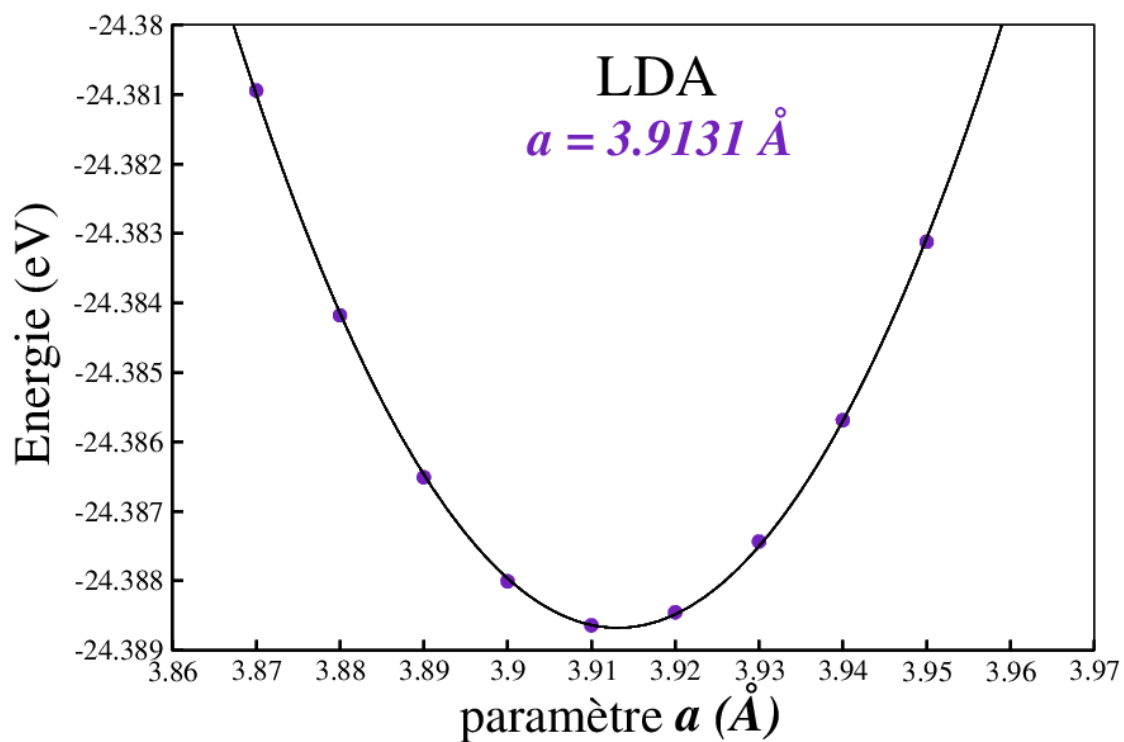


Figure 3.5: Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation LDA.

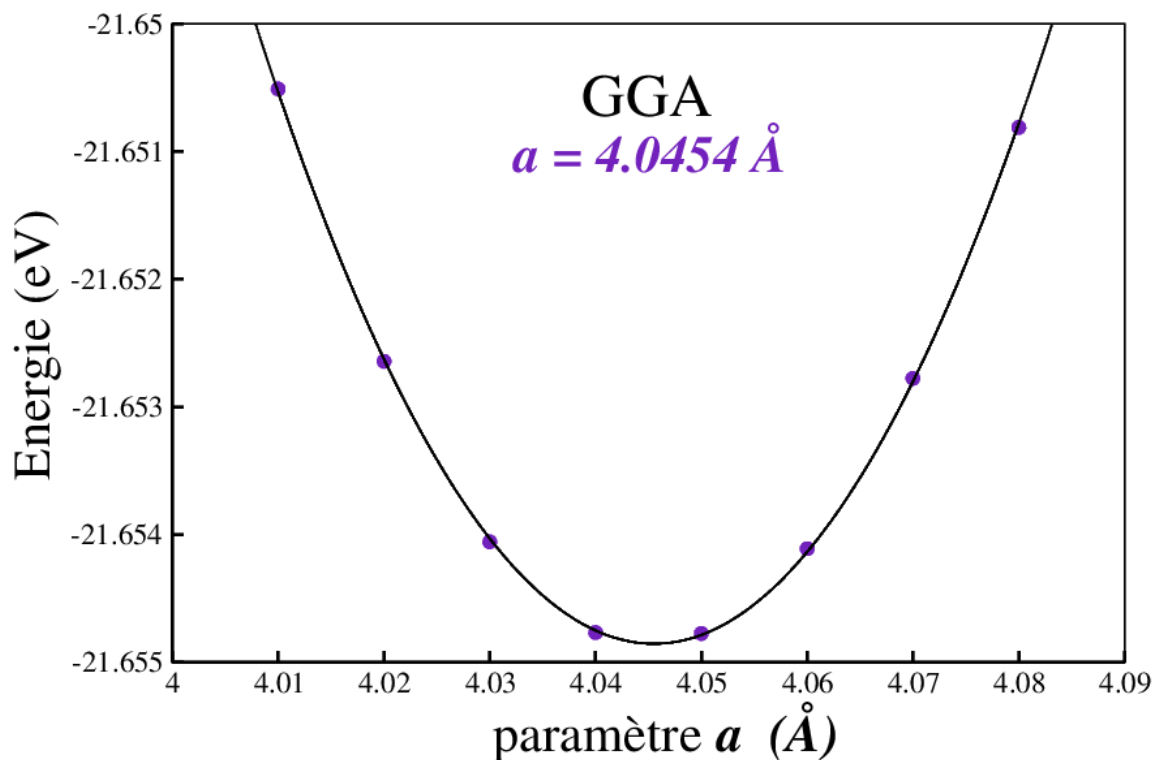


Figure 3.6: Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA.

Paramètres de structure calculés	LDA (Notre résultat)	GGA (Notre résultat)	GGA (Autres résultats)
a (Å)	3.9131	4.0454	4.04 ¹ 4.071 ² 4.0479 ³
$\Delta Z = Z_{Pb} - Z_O$ (Å)	1.1957	1.1907	1.185 ¹ 1.1946 ³
Distance de la liaison: Pb-O (d_{Pb-O}) (Å)	2.2930	2.3469	2.35 ¹ 2.3502 ³
Angle: \widehat{OPbO} (°)	74.220	75.095	75.008 ¹ 75.0264 ³ 74.8764 ⁴
Angle: \widehat{PbOPb} (°)	105.780	104.905	104.99 ¹

¹Ref[9]

²Ref[10]

³Ref[11]

⁴Ref[12]

Tableau 3. 1: Comparaison entre nos paramètres de structure de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) calculés dans sa forme bidimensionnel (2D) avec des résultats théoriques récents.

Paramètres de structures calculées	LDA 2D (Notre résultat)	LDA Volume 3D	GGA 2D (Notre résultat)	GGA Volume 3D
a (Å)	3.9131	3.9481	4.0454	4.053
$\Delta Z = Z_{Pb} - Z_O$ (Å)	1.1957	1.1765	1.1902	1.1844
Distance de la liaison: Pb-O (d_{Pb-O}) (Å)	2.2930	2.297	2.3469	2.348

Tableau 3. 2: Comparaison entre nos paramètres de structure de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) calculés dans sa forme bidimensionnel (2D) et celles dans sa forme 3D dans l'approximation LDA et GGA [1].

Dans le tableau 3.2, on a comparé nos résultats structuraux pour le α -PbO bidimensionnel avec ceux de sa forme tridimensionnelle (volume) de la référence [1] pour les deux approximations LDA et GGA.

On remarque que le paramètre de maille a de la structure bidimensionnelle du PbO est inférieur à celui de sa forme volume de 0.89 % et 0.19 % pour les approximations LDA et GGA respectivement. C'est le cas observé dans des études théoriques des structures 2D telles le disulfure de Molybdène MoS₂ et le disulfure de Tungstène WS₂ comparées à leur forme 3D [13].

L'épaisseur de la monocouche du PbO est supérieure à celle de la forme volume de 1.63 % et 0.49 % pour la LDA et la GGA respectivement. Cela peut s'expliquer par la présence du vide au-dessus et en dessous de la structure 2D alors que dans la structure 3D il y a présence juste en dessous et au-dessus de la couche du PbO de deux plans de Pb qui exercent des forces de répulsion sur les deux couches supérieure et inférieure de la monocouche PbO ce qui réduit son épaisseur . On remarque aussi que la distance d_{Pb-O} pour la monocouche est inférieur à celle de la forme volume de 0.17 % et 0.05 % pour la LDA et la GGA respectivement. Cette diminution se traduit par le fait que la diminution du paramètre de maille a sur d_{Pb-O} est plus fort que celui de l'augmentation de l'épaisseur de la monocouche [11].

3.5.2 Énergie de cohésion:

La première étape de l'analyse de la stabilité d'une structure est de calculer l'énergie cohésive E_{coh} . Par définition, si E_{coh} est positive cela indique la stabilité de la structure.

L'énergie de cohésion E_{coh} par atome est obtenue en soustrayant l'énergie totale $E_{tot_paire}(Pb - O)$ de la monocouche (2D) par paire Pb-O, de la somme des énergies totales $E_{tot}(Pb - libre)$ et $E_{tot}(O - libre)$ des atomes libres Pb et O:

$$E_{coh} = [E_{tot}(Pb - libre) + E_{tot}(O - libre) - E_{tot_paire}(Pb - O)]/2 \quad [3.1]$$

Dans le tableau 3.3, on a rapporté les résultats du calcul de $E_{tot_paire}(Pb - O)$, $E_{tot}(O - libre)$ et $E_{tot}(Pb - O)$ dans les approximations LDA et GGA. En utilisant la formule [3.1], on a calculé l'énergie de cohésion pour la LDA et la GGA. Nos résultats pour la structure 2D sont comparés avec les résultats de l'énergie de cohésion de sa forme 3D calculés d'après la référence [1].

	Energie totale (eV)	
	LDA	GGA
Atome Pb (isolé)	- 0.358	-0.508
Atome O (isolé)	- 1.482	-1.891
Atome Pb (isolé) + atome O (isolé)	-1.840	-2.399
$E_{tot_paire}(Pb - O)$	-12.018	-10.892
Energie de Cohésion Notre résultat 2D	5.089	4.246
Energie de Cohésion 3D	5.217 ¹	4.382 ¹

¹Ref[1]

Tableau 3.3: Energies de cohésion du α -PbO 2D calculées par la LDA et la GGA.

On remarque que les énergies de cohésion calculées sont positives indiquant la stabilité de notre structure. L'énergie de cohésion calculée par la LDA est supérieure à celle de la GGA, la LDA surestime les forces d'attractions comparées à la GGA comme on l'a mentionné précédemment.

Comparées aux énergies de cohésion de la forme 3D, elles sont inférieures pour la LDA ou pour la GGA indiquant une plus grande stabilité de la structure 3D comparée à celle de la structure 2D.

Références:

- [1] N. Salhi, Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de plomb alpha (α -PbO), (2019):
<http://dspace.univ-guelma.dz:8080/xmlui/handle/123456789/4457>
- [2] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **17**, (1999) 176--179. Code disponible à partir de: <http://www.xcrysden.org/>.
- [3] R. G. Dickinson and J. B. Friauf, THE CRYSTAL STRUCTURE OF TETRAGONAL LEAD MONOXIDE *Jour. Amer. Chem. Soc.* **46 (11)**, (1924) 2457-2463.
- [4] G. Trinquier and R. Hoffmann, Lead monoxide. Electronic structure and bonding, *J. Phys. Chem.* **88**, (1984) 6696-6711.
- [5] K. Li and D. Xue, Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States, *J. Phys. Chem. A* **110**, (2006) 11332-11337.
- [6] P. Kumar, J. Liu, P. Ranjan, Y. Hu, S. S. Yamijala, S. K. Pati, J. Irudayaraj and G. J. Cheng, Alpha Lead Oxide (α -PbO): A New 2D Material with Visible Light Sensitivity, *Small* **14**, (2018) 1703346.
- [7] P. Haas, F. Tran and P. Blaha, Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals, *PHY. REV B* **79**, (2009) 085104
- [8] G. Trinquier and R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **88**, (1984) 6696.
- [9] A. Masihi, M. Naseri and N. Fatahi, A first-principles study of the electronic and optical properties of monolayer α -PbO, *Chem. Phys. Letters* **.721**, (2019) 27–32
- [10] S. Das, G. Shi, N. Sanders et E. Kioupakis, Electronic and Optical properties of Two Dimensional α -PbO from First Principles, *Chem. Mater.* **30**, (2018) 7124–7129.
- [11] Y. Kurniawan, S. Muhammady, R. Widita and Y. Darma, Optical properties and plasmonic states in two-dimensional alpha lead oxide systems: A density-functional study, *Mater. Res. Express.* **6**, (2019) 055908.

- [12] Muhammady, Shibghatullah and Noor, Fatimah A. and Widita, Rena and Darma, Yud, Ferromagnetism and structural deformation in monolayer alpha lead oxide induced by N and F doping: New insights from first principles, *International Journal of Quantum Chemistry* **n/a**, (2020) 26268.
- [13] A. Molina-S´anchez and L. Wirtz, Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂, *phys.rev.B.*, **84**, (2011) 155413.

Chapitre 4 : propriétés électroniques

Chapitre 4

Propriétés électroniques

4.1 Introduction :

Pour trouver les applications électroniques possibles d'un matériau, il est nécessaire d'analyser sa structure de bande et sa densité des états. Ce chapitre sera consacré donc au calcul des propriétés électroniques de l'oxyde de Plomb alpha dans sa forme bidimensionnel. Les propriétés calculées incluront sa structure de bandes (BND), sa densité d'état totale (TDOS) et ses densités d'état partielles (PDOS) dans les approximations LDA et GGA.

Les calculs de la structure électronique ont été effectués en utilisant la même maille fictive tétragonale utilisée dans le calcul des propriétés structurales, avec comme de paramètre de maille a celui calculé pour l'état fondamental au chapitre précédent: $a = 3.9131 \text{ \AA}$ pour la LDA et $a = 4.0454 \text{ \AA}$ pour la GGA. Le paramètre c représentant le vide dans la direction z reste fixé à $c = 24 \text{ \AA}$. On a utilisé une énergie de coupure $E_{cut} = 700 \text{ eV}$ et un large nombre de points k $24 \times 24 \times 1$.

Le Tableau 4.1 présente le numéro atomique et la configuration électronique des éléments constituant notre structure:

Elément	Symbole	Numéro atomique(Z)	Configuration électronique
Plomb	Pb	82	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10} 6s^2 6p^2$
Oxygène	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$

Tableau 4. 1: Configuration électronique des éléments constituant notre structure.

Dans nos calculs, on a traité les états ($5d^{10} 6s^2 6p^2$) de l'atome du Plomb Pb et les états ($2s^2 2p^4$) de l'atome d'oxygène O comme électrons de valence, soit 14 électrons pour le Pb et 6 électrons pour l'O. Comme notre maille primitive contient 2 atomes de Pb et 2 atomes d'O on aura en tous 40 électrons répartis sur 20 bandes, chaque bande contenant 2 électrons de spin opposés. On a choisi un critère de convergence énergétique de la valeur 10^{-5} eV entre deux cycles itératifs consécutifs. La température absolue utilisée dans les calculs est $T = 0 \text{ K}$. L'interaction spin-orbite n'a pas été prise en compte dans les calculs.

4.2 Structures des bandes :

Pour un système cristallin périodique, les états énergétiques occupés et inoccupés des électrons forment dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque des bandes d'énergie. La bande de valence (BV) contient les états électroniques énergétiques occupés alors que la bande de conduction (BC) contient les états électroniques énergétiques inoccupés. Les deux bandes de valence et de conduction peuvent chevaucher, c'est le cas des métaux. Ils peuvent être séparés par une zone interdite. Si la largeur de cette bande interdite est dans l'intervalle $]0 eV, 5 eV[$, le matériau est un semi-conducteur. Si cette largeur est supérieure ou égale $5eV$ le matériau est un isolant [1]. La figure 4.1 illustre ces trois types de matériaux.

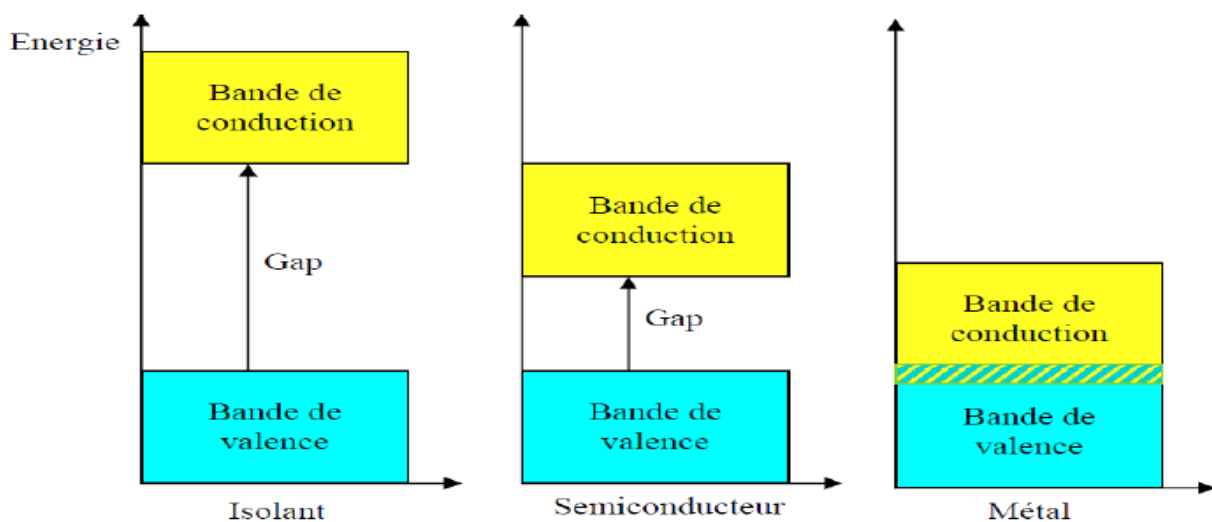


Figure 4.1: Classification des matériaux basée sur la théorie des bandes d'énergie.

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

La première zone de Brillouin joue un rôle très important dans la théorie des bandes d'énergie [3]. Pour notre structure bidimensionnelle, la première zone de Brillouin est représentée dans la figure 4.2. Cette zone est de forme carrée centrée au point Γ et dont les points de symétrie principaux sont Γ , X et M.

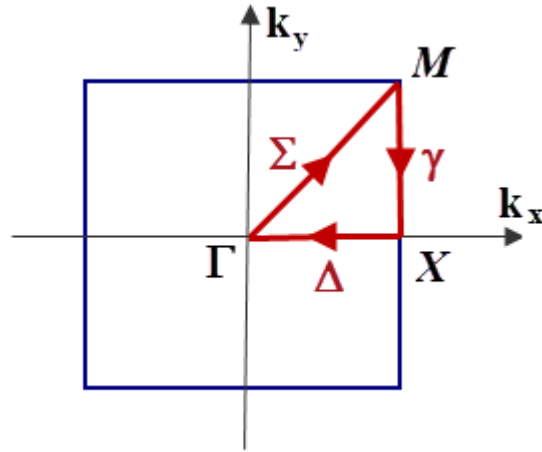


Figure 4.2 : Première zone de Brillouin de la structure de l'oxyde de Plomb bidimensionnel.

On a calculé la structure des bandes d'énergie suivant les principales directions $X \Gamma - \Gamma M - MX$ symbolisées dans la figure 4.2 par Δ , Σ et γ respectivement dans les approximations LDA et GGA. Les résultats obtenus dans l'intervalle d'énergie entre -10 eV et 6 eV sont schématisés dans les figures 4.3 et 4.4. Le niveau de Fermi se trouvant à 0 eV .

Les résultats des bandes d'énergies obtenues pour les deux approximations LDA et GGA confirment que l'oxyde de Plomb alpha dans sa forme bidimensionnelle est un semi-conducteur a gap direct au point Γ à la différence de l'oxyde de plomb alpha dans sa forme volumique qui présente un gap indirect [4].

Les valeurs des gaps directs calculées pour notre structure 2D sont: 2.79 eV et 2.44 eV pour les approximations LDA et GGA respectivement qui sont très supérieures aux valeurs des gaps indirects de la structure 3D: 0.969 eV pour la LDA et 1.346 eV pour la GGA [4]. Le type du gap direct de notre structure 2D concorde avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux [5 - 9].

La croissance de la bande interdite avec la réduction du nombre de couches (de multicouche à une monocouche) est compatible avec le confinement quantique [10]. Le confinement quantique résulte du fait que les propriétés électroniques et optiques des matériaux diffèrent lorsque les dimensions de ces matériaux sont réduites par rapport à celles des mêmes matériaux.

Nos gaps calculés sont présentés dans le tableau 4.2 et comparés avec ces résultats théoriques et expérimentaux. Les valeurs de nos gaps calculés sont du même ordre de grandeur que les valeurs des gaps théoriques présentés dans le tableau 4.2. Le gap obtenu par la LDA est supérieur à celui de la GGA. Ils sont supérieurs à la valeur du gap expérimental, ce désaccord provient à la fois aux effets de la température et les effets de surface de la monocouche avec le substrat ou l'air [10].

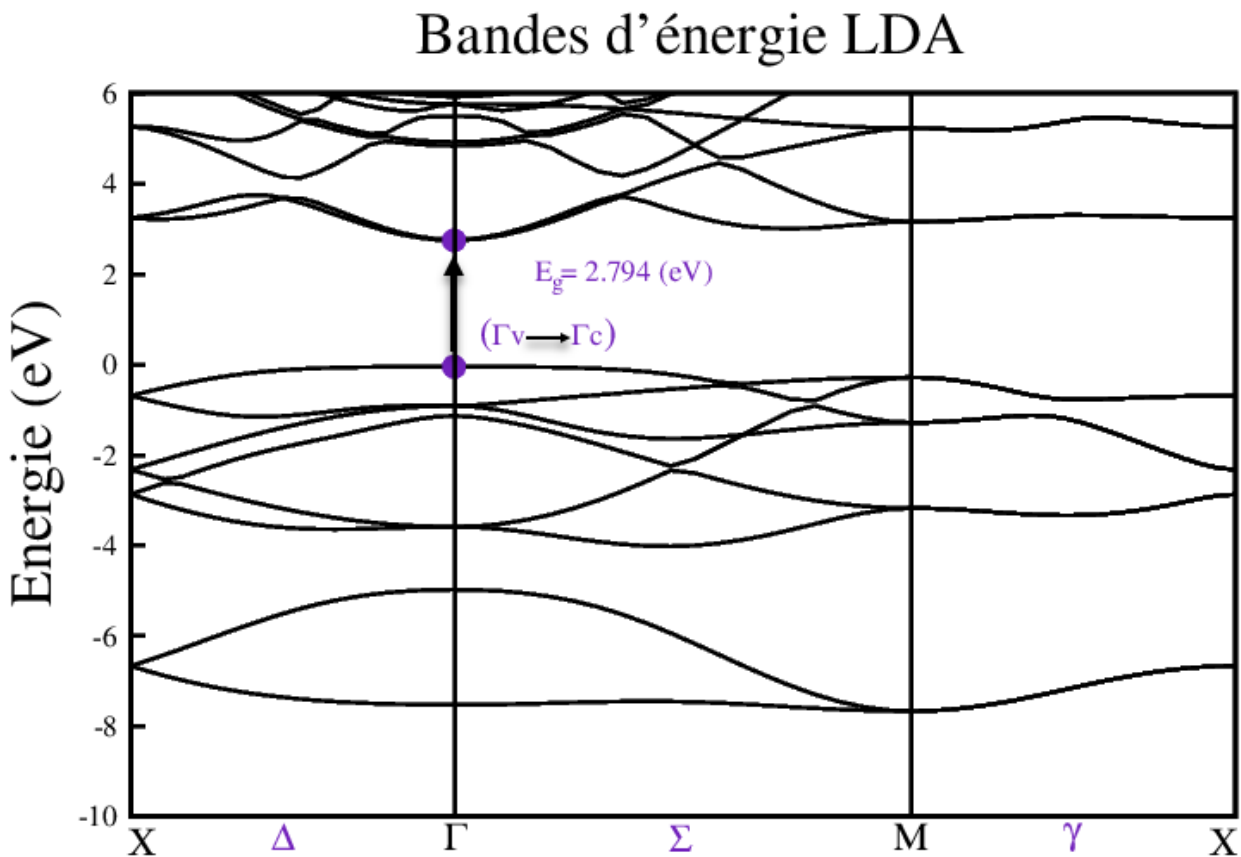


Figure 4.3 : Structure de bandes d'énergie du α -PbO 2D calculée par la LDA.

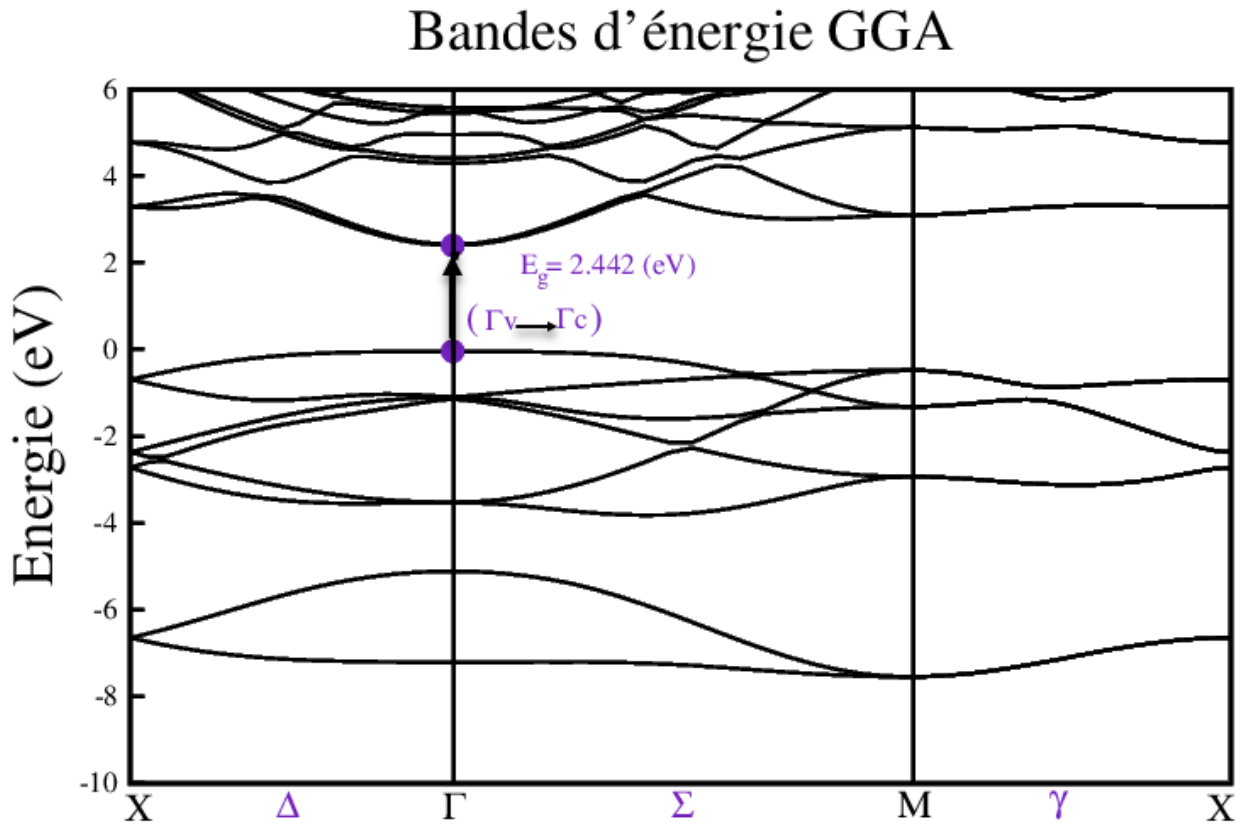


Figure 4.4: Structure de bandes d'énergie du α -PbO 2D calculée par la GGA.

	LDA (notre résultat)	GGA (notre résultat)	Autres résultats théoriques	Résultat Expérimental
Gap (eV)	2.79	2.44	2.53 ¹ 2.48 ² 2.59 ³ 2.536 ⁴ 2.55 ⁵	2.2 ²

¹Ref[5]

²Ref[6]

³Ref[7]

⁴Ref[8]

⁵Ref[9]

Tableau 4.2 : Comparaisons de nos résultats du gap direct avec les résultats théoriques et expérimentaux pour la même structure 2D.

On remarque d'après les figures 4.3 et 4.4 que l'allure des bandes d'énergie entre la LDA et la GGA est similaire. Dans le Tableau 4.3, on a comparé les largeurs de la zone interdite aux points de haute symétrie X, Γ et M. Les valeurs des gaps directs aux points X et M calculés par la LDA sont inférieures à ceux de la GGA. Ces valeurs des gaps nous permettent de prédire le bord d'absorption optique ainsi que d'expliquer certaines transitions optiques directes.

	$X_v - X_c$	$\Gamma_v - \Gamma_c$	$M_v - M_c$
LDA (eV)	3.93	2.79	3.44
GGA (eV)	3.98	2.44	3.57

Tableau 4.3: Largeur de la bande interdite aux points de haute symétrie.

4.3 Densités d'état électronique (total et partiel) :

Dans les figures 4.5 (a) et 4.5(b), on a présenté les résultats des calculs de la densité d'état totale TDOS pour la LDA et la GGA. La bande de valence BV est de largeur 17.62 eV pour la GGA et de 17.61 eV pour la LDA séparée de la bande de conduction BC par une bande interdite de gap direct au point Γ de 2.44 eV (GGA) et 2.79 eV (LDA) respectivement. Cette bande est subdivisée en 4 sous bandes distinctes BV1, BV2, BV3 et BV4. Dans le tableau 4.4, on a présenté les largeurs calculées par la GGA et la LDA pour BV, BV1, BV2, BV3 et BV4 où on les a comparés avec les résultats du α -PbO dans sa forme 3D.

On remarque que les largeurs calculés pour la structure bidimensionnel sont inférieures a ceux de la forme volume pour les deux approximations LDA et GGA confirmant le confinement quantique de la structure 2D comparée à celle de la structure 3D.

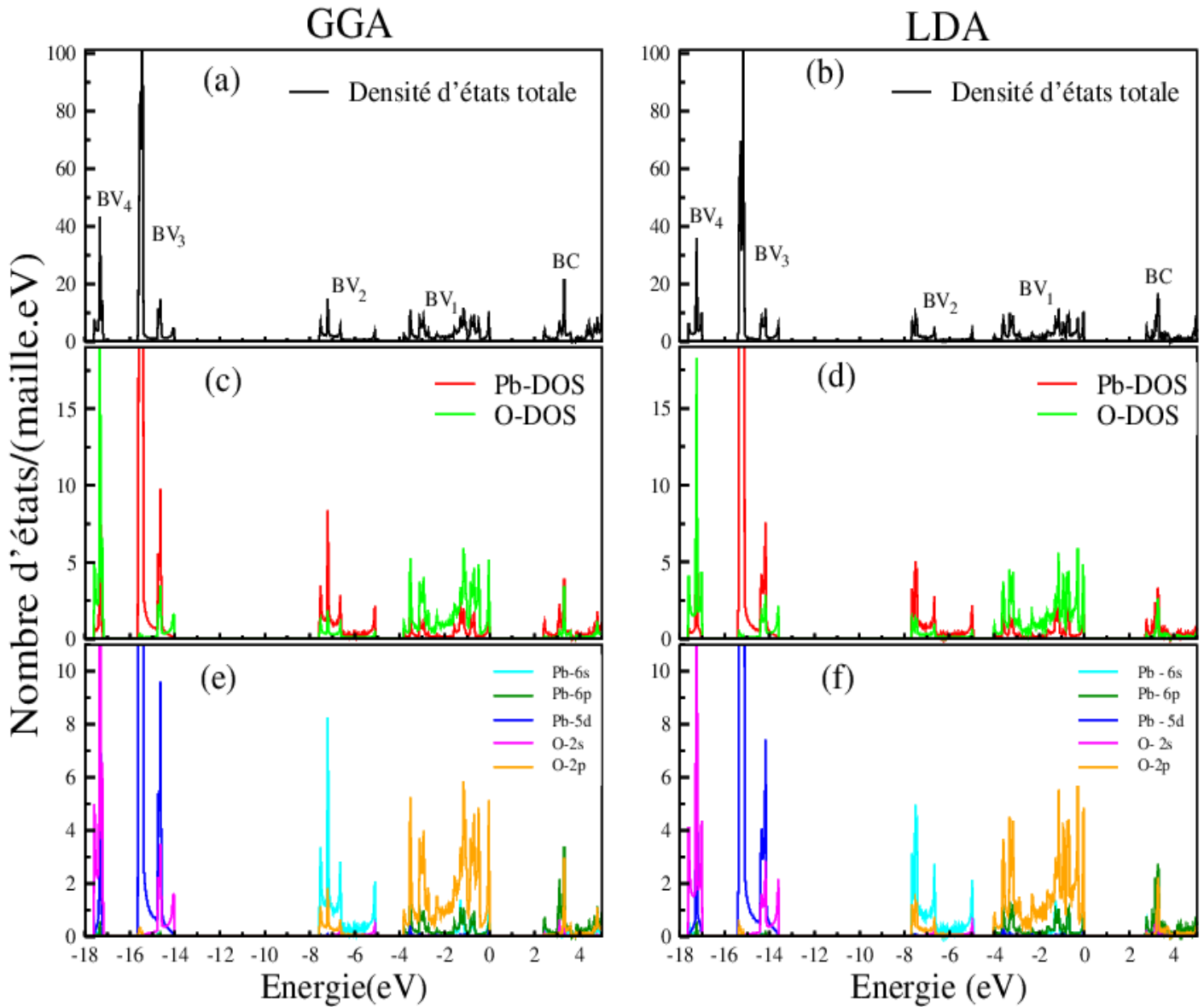


Figure 4.5 : Densités d'état totale, par éléments et partielles calculées par la GGA et la LDA:

(a) Densité d'état totale calculée par la GGA. (b) Densité d'état totale calculée par la LDA. (c) Densités d'état des électrons du Pb (Pb-DOS) et de O (O-DOS) calculées par la GGA. (d) Densités d'état des électrons du Pb (Pb-DOS) et de O (O-DOS) calculées par la LDA. (e) Densités d'états partielles PDOS du Pb et celles de O calculées par la GGA. (f) Densités d'états partielles PDOS du Pb et celles de O calculées par la LDA.

Dans les figures 4.5 (c) et 4.5(d), on a présenté les résultats des calculs des densités d'état des électrons du Pb (Pb-DOS) et de O (O-DOS) calculées par la GGA et la LDA. On remarque que pour les sous-bandes BV1 et BV4 les états des atomes d'oxygène sont majoritaires alors que pour les sous-bandes BV2 et BV3, les états du Plomb sont majoritaires. La bande de conduction la plus basse est dominée par les états du Pb.

Dans les figures 4.5 (e) et 4.5(f), on a présenté les résultats des calculs des densités d'état partielles PDOS des électrons du Pb et de O calculées par la GGA et la LDA. On remarque que la sous-bande BV1 est dominée par les états des électrons 2p de l'O fortement hybridés avec les états électroniques 6p du Pb. On remarque aussi qu'il y a une contribution aussi dans BV1 des états 6s du Pb. La bande de conduction la plus basse est dominée par les états 6p du Pb. Cela indique que la configuration électronique des électrons de valence de l'atome O devient celle de son ion O^{2-} ($2s^2 2p^6$) par le gain de 2 électrons de l'atome de Pb dont la configuration de ces électrons de valence devient celle de son ion Pb^{2+} ($5d^{10} 6s^2 6p^0$) d'où l'apparition d'une liaison ionique entre les ions Pb^{2+} et O^{2-} [5, 10].

La sous-bande BV2 est dominée par les états 6s du Pb en nette hybridation avec les états 2p de l'oxygène. La sous-bande BV3 est dominée par les états 5d du Pb alors que BV4 est dominée par les états 2s de l'O.

4.5 Comparaison entre les propriétés électroniques de l'oxyde de Plomb alpha (α -PbO) bidimensionnel (2D) et celle du volume :

La plus importante différence entre le α -PbO 2D et α -PbO 3D est la nature électronique du semi-conducteur. Le α -PbO 2D est un semi-conducteur à gap direct, 2.44 eV (GGA) et 2.79 eV (LDA), très supérieurs à ceux du α -PbO 3D qui est un semi-conducteur à gap indirect d'une valeur 1.34 eV (GGA) et 0.96 eV (LDA) [4].

Dans le tableau 4.4, on a comparé les largeurs de BV , BV_1 , BV_2 , BV_3 , BV_4 de la monocouche avec son homologue 3D. On remarque que la largeur de la bande de valence pour le α -PbO 2D est de 17.62 eV (GGA) et 17.61 eV(LDA) inférieures à celles du α -PbO 3D 18.14 eV (GGA) et 18.57eV (LDA) [4]. La bande de valence est subdivisée en 4 sous bandes BV_1 , BV_2 , BV_3 et BV_4 . Les largeurs de ces sous bandes pour le α -PbO 2D sont 4.02 eV, 2.74 eV, 1.81 eV et 0.64 eV pour la LDA et 3.84 eV, 2.48 eV, 1.64 eV et 0.41 eV pour la GGA inférieures à ceux de la forme 3D [4] confirmant le principe du confinement quantique.

		BV	BV_1	BV_2	BV_3	BV_4
Monocouche 2D	LDA	17.61	4.02	2.74	1.81	0.64
	GGA	17.62	3.84	2.48	1.64	0.41
Volume 3D	LDA	18.57	5.32	3.72	2.36	/
	GGA	18.14	5.00	3.35	2.03	/

Tableau 4.4: Largeurs de la bande de valence BV , des quatre sous-bandes de valence calculées par la LDA et la GGA pour les deux structures 2D et 3D du α -PbO.

Références:

- [1] David C. Jiles, Introduction to the Electronic Properties of Materials, 2nd Edition , *technology & engineering* , (2001).
- [2] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Physik* . **52**, (1928) 555-600.
- [3] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Physique des solides, *EDP Sciences*, (2002).
- [4] N. Salhi, Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de plomb alpha (α -PbO), (2019): <http://dspace.univ-guelma.dz:8080/xmlui/handle/123456789/4457>
- [5] Y. Kurniawan, S. Muhammadiyah, R. Widita and Y. Darma, Optical properties and plasmonic states in two-dimensional alpha lead oxide systems: A density-functional study, *Mater. Res. Express* **6**, (2019) 055908.
- [6] A. Bakhtatou and F. Ersan , Effects of the number of layers on the vibrational, electronic and optical properties of alpha lead oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** ,(2019) 3868–3876.
- [7] P. Kumar, J. Liu, P. Ranjan, Y. Hu, S. S. Yamijala, S. K. Pati, J. Irudayaraj and G. J. Cheng, Alpha Lead Oxide (α -PbO): A New 2D Material with Visible Light Sensitivity, *Small* **14**, (2018) 1703346.
- [8] S. Muhammadiyah, F. A. Nour, R. Widita and Y. Darma, Ferromagnetism and structural deformation in monolayer alpha lead oxide induced by N and F doping: New insights from first principles, *International Journal of Quantum Chemistry* **n/a**, (2020) 26268.
- [9] A. Masihi, M. Naseri and N. Fatahi, A first-principles study of the electronic and optical properties of monolayer α -PbO, *Chem. Phys. Lett.* **721**, (2019) 27–32.
- [10] S. Das, G. Shi, N. Sanders et E. Kioupakis, Electronic and Optical properties of Two Dimensional α -PbO from First Principles, *Chem. Mater.* **30**, (2018) 7124–7129.

Chapitre 5 : propriétés optiques

Chapitre 5

Propriétés Optiques

5.1 Introduction :

Dans ce cinquième chapitre, on présentera nos résultats de calcul des propriétés optiques de notre matériau. Cela en étudiant l'interaction de l'oxyde de Plomb dans sa forme bidimensionnelle avec une onde électromagnétique incidente de fréquence ν . On calculera en particulier son absorbance, sa reflectance et sa transmittance pour un intervalle énergétique de l'onde électromagnétique incidente variant de 0 à 20 eV .

5.2 Notions optiques générales :

Si on irradie un matériau avec un faisceau lumineux monochromatique de pulsation ω , d'énergie $\hbar\omega$, de longueur d'onde λ et d'intensité incidente I_0 , une partie I_r sera réfléchi, une autre partie I_a sera absorbée et la dernière partie I_t sera transmise (Figure 5.1).

Sont définies alors les trois grandeurs optiques suivantes:

- La reflectance R :
$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (5.1)$$

- L'absorbance A :
$$A = \frac{I_a}{I_0} \quad (5.2)$$

- La transmittance T :
$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (5.3)$$

Ces trois grandeurs optiques sont reliées à la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$:

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

La fonction $\varepsilon(\omega)$ est la réponse optique d'un matériau à une onde électromagnétique de fréquence ω [1, 2]. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est la plus importante car toutes les grandeurs et constantes optiques peuvent être calculer à partir de $\varepsilon_2(\omega)$.

On calcule $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre la fonction d'onde de l'état occupé $|\mathbf{k}n\rangle$ (état fondamental) et de l'état inoccupé $|\mathbf{k}n'\rangle$ (état excité) selon des règles de sélection bien définies [3] :

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

ω est la fréquence de l'onde incidente, $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, \mathbf{p} est l'opérateur moment dipolaire, $\langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle$ représente les éléments de la matrice du moment dipolaire, $f(\mathbf{kn}')$ est la fonction de distribution de Fermi, e est la charge de l'électron et V est le volume de la maille primitive.

On calcule la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ selon les relations de Kramers-Kronig [4, 5]:

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

où M représente la partie principale de l'intégrale de Cauchy:

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

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous permettent de calculer les grandeurs et constantes optiques de notre matériau [6-7], parmi lesquels:

- L'indice de réfraction $n(\omega)$:

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

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

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

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

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)} \quad (5.10)$$

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

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c} \quad (5.11)$$

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

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

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

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.13)$$

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

$$T(\omega) = 1 - (R(\omega) + A(\omega)) \quad (5.14)$$

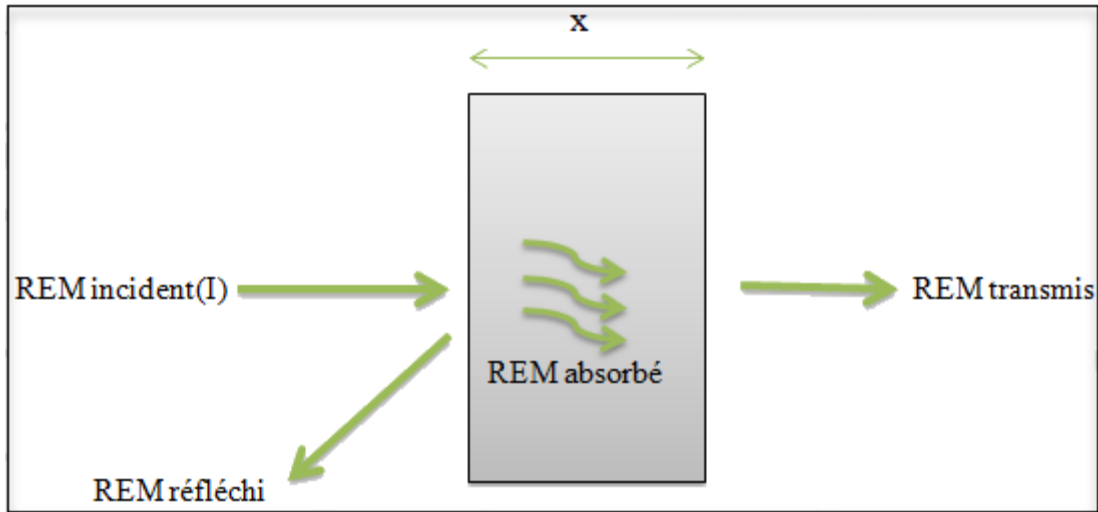


Figure 5.1 : Transmission, réflexion et absorption d'un faisceau lumineux d'un rayonnement électromagnétique (REM) pénétrant dans un matériau d'épaisseur x .

5.3 Calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$:

Pour le calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ dans les deux approximations LDA et GGA, on a choisi le même nombre $24 \times 24 \times 1$ de points k utilisé pour le calcul de bandes d'énergie ainsi que la même énergie de coupure 700 eV. On les a calculé dans l'intervalle d'énergie de 0 à 20 eV, pour une onde électromagnétique incidente parallèle à l'axe c . L'épaisseur de la monocouche α -PbO a les valeurs 2.3914 Å et 2.3814 Å pour les deux approximations LDA et GGA respectivement. Les résultats des calculs sont représentés dans la figure 5.2. L'allure des courbes de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations LDA et GGA sont presque similaires mais différent dans les valeurs énergétiques des pics.

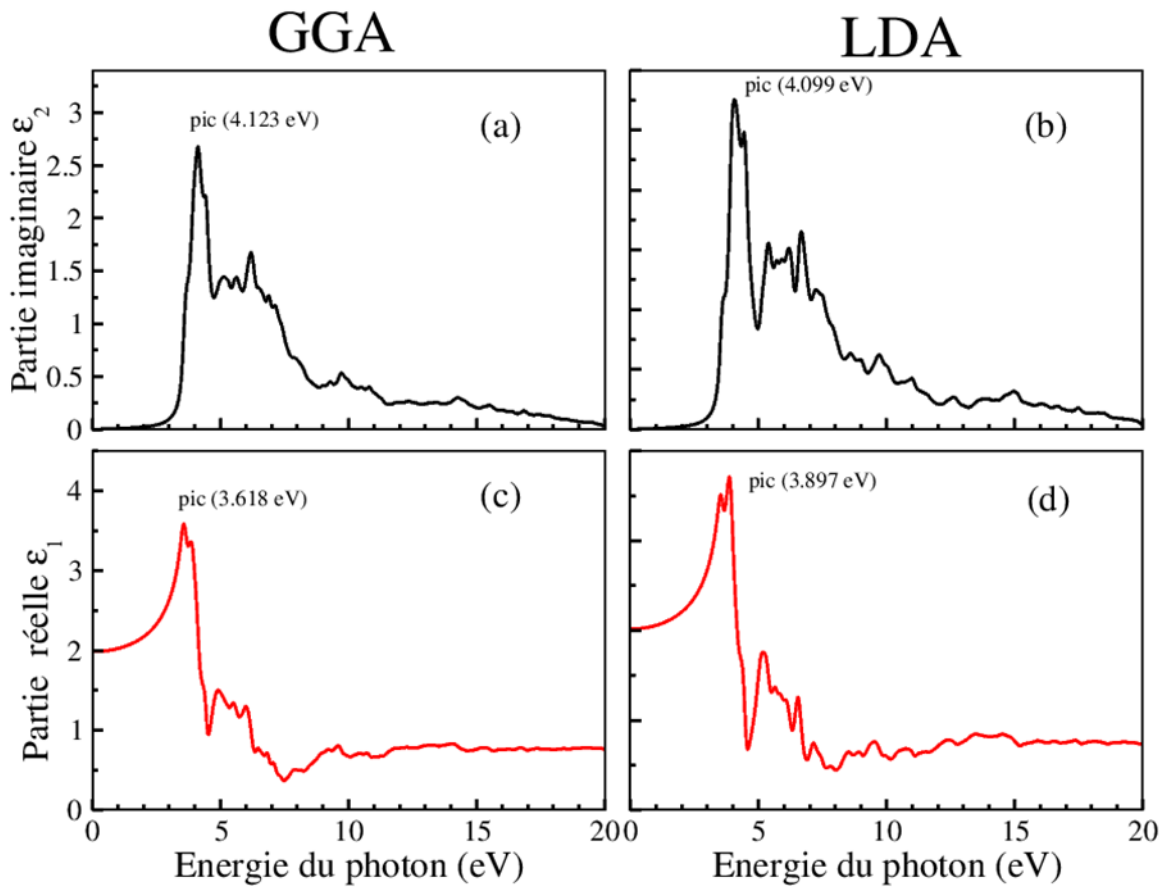


Figure 5.2: Courbes de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ calculées dans les approximations LDA et GGA.

L'absorption lumineuse d'un matériau à une fréquence donnée est indiquée par la valeur positive de $\epsilon_2(\omega)$ [8], pour le α -PbO $\epsilon_2(\omega)$ est positive dans tout l'intervalle [0 eV, 20 eV] pour la LDA et la GGA. Tout matériau est caractérisé par sa constante diélectrique statique qui représente la valeur de $\epsilon_1(\omega)$ pour la fréquence nulle ($\omega = 0$). La valeur de la constante diélectrique statique calculée pour le α -PbO est de 2.017 et 1.985 pour la LDA et la GGA respectivement. Les principaux pics de $\epsilon_1(\omega)$ se situent à 3.897eV et 3.618eV pour la LDA et la GGA respectivement appartenant au spectre visible selon le tableau du spectre électromagnétique du tableau 5.1 selon la NASA.

Band	Wavelength	Frequency	Energy	No. of decades
Ionospheric Cutoff of the Earth	15-30 m	10-20 MHz	---	---
Radio: meter+	> 100 cm	<300 MHz	---	>3.0
Radio: cm + dm	1-100 cm	0.3-30 GHz	---	2.0
Radio: mm	0.1-1 cm	30-300 GHz	---	1.0
Sub-mm/THz	0.01-0.1 cm	0.3-3 THz	0.001-0.01 eV	1.0
IR	1-100 μ m	3-300 THz	0.01-1.2 eV	2.0
Near-IR	7000-10000 \AA	0.3-0.43 PHz	1.2-1.8 eV	0.15
Visible	3200-7000 \AA	0.43-0.94 PHz	1.8-3.9 eV	0.3
UV	900-3200 \AA	0.94-3.33 PHz	3.9-14 eV	0.6
EUV	100-900 \AA	3.33-30 PHz	14-124 eV	1.0
X-ray: Full	0.25-100 \AA	30-120 PHz	0.12-50 keV	2.6
[X-Ray: Soft	2.5-100 \AA	0.03-1.2 EHz	0.12-5 keV	1.6]
[X-Ray: Hard	0.25-2.5 \AA	1.2-12 EHz	5-50 keV	1.0]
Gamma-ray	<0.25 \AA	>12 EHz	>50 keV	>8.0
[Gamma-ray: VHE	<2.5E-07 \AA	>12 YHz	>50 GeV	>2.0]
Highest-energy* cosmic photon	7.7E-10 \AA	3870 YHz	~16 TeV*	---

Tableau 5.1 : Les différents types de rayonnement électromagnétique [9]

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est liée à l'absorption des photons par le matériau. Le seuil de $\varepsilon_2(\omega)$ représente le seuil d'absorption optique. Pour les deux approximations LDA et GGA, ce seuil est supérieure à 2 eV (spectre visible). Il correspond à la valeur des gaps directs calculés dans le chapitre des propriétés électroniques permettant aux électrons de faire la transition directe du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction au point Γ . Les différents pics apparaissant dans la partie imaginaire 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 4.099 eV et 4.123 eV pour la LDA et la GGA respectivement appartenant toutes les deux au spectre ultra violet (UV) correspondant à la transition des électrons de la sous-bande BV1 vers le bas de la bande de conduction.

5.4 Calcul de l'absorbance $A(\omega)$, la reflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$:

Pour une étude plus approfondie des propriétés optiques de la monocouche du α -PbO,

l'absorbance $A(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$ et la transmittance $T(\omega)$ de ce matériau pour des photons incidents parallèles à l'axe c ont été calculés en utilisant les relations (5.11), (5.12), (5.13) et (5.14) et tracés sur la figure 5.3.

On l'a déjà mentionné, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est liée à l'absorption des photons par le matériau donc à l'absorbance, ce qui se traduit par le même seuil d'absorption optique ainsi que pour les positions énergétiques des différents pics. Ce seuil est supérieur à 2 eV et appartient au spectre visible.

Pour le domaine visible et comme on le voit sur la figure 5.3, le semi-conducteur α -PbO 2D ne présente pas d'absorption considérable. Il a une très faible réflexion. Il est presque transparent.

Pour le domaine UV, l'absorbance présente un pic maximum de 3.49% (GGA) et 3.58% (LDA) pour les énergies respectives 4.123 eV et 4.099 eV. La réflectance présente un pic maximum de 13.8% (GGA) et 14.48% (LDA) pour les énergies respectives 4.123 eV et 4.048 eV. La transmittance est supérieure à 80%.

Pour le UV extrême (EUV), la transmittance est supérieure à 98%, notre matériau devient transparent. La transmittance est considérable à cause de l'épaisseur de la monocouche.

Il est clair que l'absorbance et la réflectivité principales de la monocouche α -PbO apparaissent dans le domaine ultraviolet du spectre électromagnétique. La réflectivité est plus importante que l'absorbance. Pour une monocouche dont l'épaisseur est inférieure à 2.4 Å et pouvant réfléchir jusqu'à 14 % et absorber jusqu'à 3.58 % d'un rayonnement UV est une performance optique pour ce matériau. Avec ces propriétés optiques et son large gap direct, ce semi-conducteur peut être utilisé dans les technologies nano-optoélectroniques comme par exemple un photodétecteur (atomiquement mince) store solaire anti UV (atomically thin solar-blind UV photodetectors) [10].

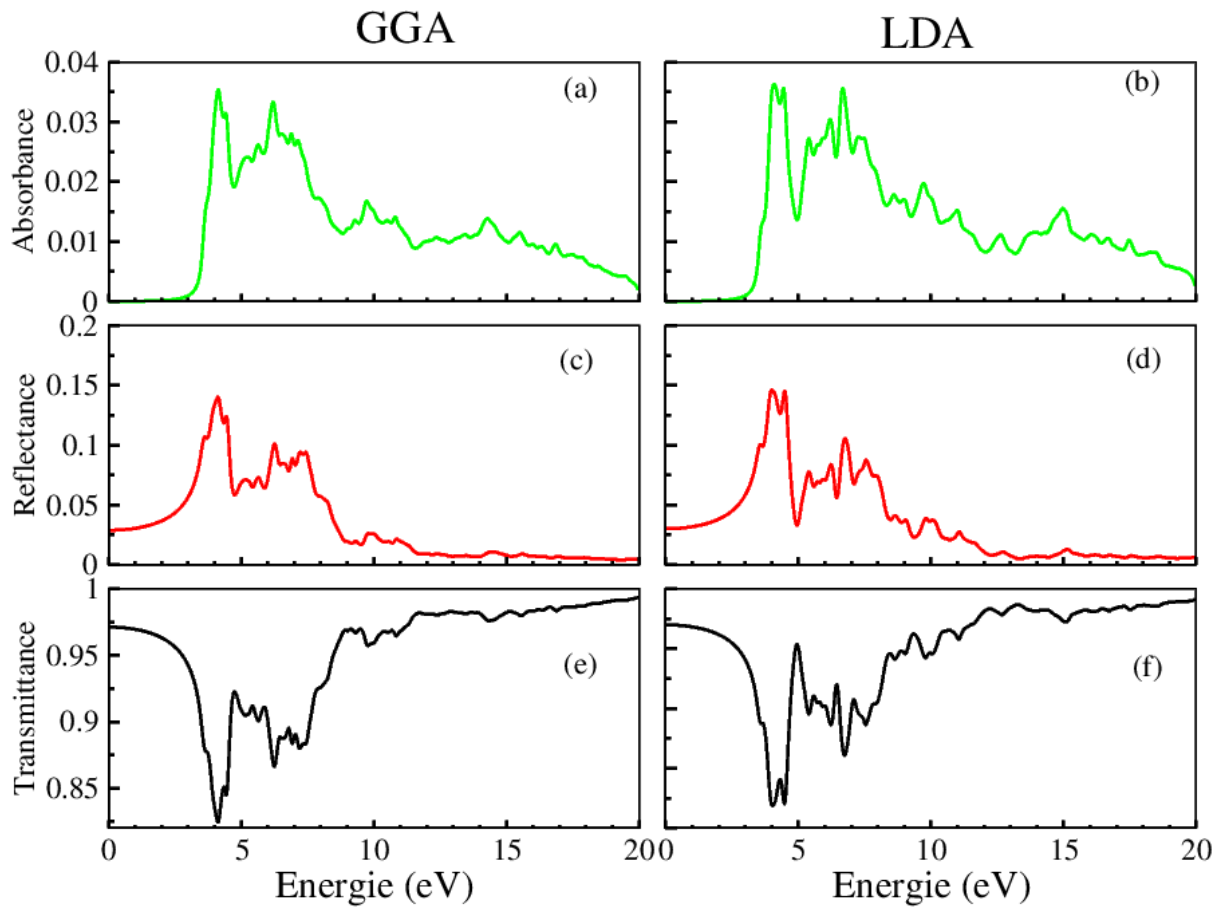


Figure 5.3: Courbes de l'absorbance $A(\omega)$, de la reflectance $R(\omega)$ et de la transmittance $T(\omega)$ de l'oxyde de plomb alpha, dans sa forme bidimensionnelle, calculées par la LDA et la GGA.

Références:

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley: NewYork, (1996).
- [2] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller et F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **73**, (2006) 045112.
- [3] S. Saha, T.P. Sinha et A. Mookerjee, *Phys. Rev.* **62**, (2000) 8828.
- [4] R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, (1926) 547.
- [5] H.A. Kramers, *Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como* **2**, (1927) 545.
- [6] M.F. Li, *Physics of Semiconductor*, Science Press, Beijing, (1991).
- [7] Y. Zhang et W.M. Shen, *Basic of Solid Electronics*, Zhe Jiang University Press, Hangzhou, (2005).
- [8] A. Masihi, M. Naseri and N. Fatahi, A first-principles study of the electronic and optical properties of monolayer α -PbO, *Chemical Physics Letters* **.721**, (2019) 27–32
- [9] National Aeronautics and Space Administration (NASA):
<https://heasarc.gsfc.nasa.gov/docs/heasarc/headates/spectrum.html>
- [10] S. Das, G. Shi, N. Sanders et E. Kioupakis, Electronic and Optical properties of Two Dimensional α -PbO from First Principles, *Chem. Mater.* **30**, (2018) 7124–7129.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Pour les propriétés structurales, on a présenté une étude détaillée de sa structure cristalline en calculant différents paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, l'épaisseur de la monocouche, la distance d_{Pb-O} et les angles des différentes liaisons triatomiques. On a trouvé pour le paramètre de maille les valeurs 3.9131 Å pour la LDA et 4.0454 Å pour la GGA qui concordent bien avec les valeurs théoriques et expérimentales récentes. Ces paramètres de maille sont inférieurs à leurs homologues de la structure 3D, alors que les épaisseurs du α -PbO 2D sont supérieures à celles de la forme 3D.

Concernant les propriétés électroniques, on a trouvé que cette structure 2D est un semi-conducteur à gap direct au point Γ qui diffère complètement de sa structure électronique 3D qui est un semi-conducteur à gap indirect. Les valeurs de nos gaps directs calculés sont 2.79 eV et 2.44 eV pour les approximations LDA et GGA respectivement, très supérieures aux valeurs des gaps indirects de la structure 3D 0.969 eV pour la LDA et 1.346 eV pour la GGA. Cette augmentation est principalement due au confinement quantique à cause de la diminution de la taille de la structure cristalline. Nos gaps calculés sont en bon accord avec les résultats d'autres travaux théoriques.

Pour les propriétés optique on a calculé, par le code VASP, la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ qui nous ont permis de calculer l'absorbance, la reflectance et la transmittance de notre matériau 2D lorsqu'il est irradié par un faisceau électromagnétique dont l'énergie varie entre 0 et 20 eV. On a trouvé que le seuil d'absorption optique appartient au spectre visible et pour ce spectre le matériau est presque transparent. L'absorbance et la réflectivité principales de la monocouche α -PbO apparaissent dans le domaine ultraviolet du spectre électromagnétique. La réflectivité est plus importante que l'absorbance. La monocouche du α -PbO, dont l'épaisseur est inférieure à 2.4 Å, peut réfléchir jusqu'à 14 % et absorber jusqu'à 3.58 % d'un rayonnement UV.

Avec un large gap direct et une performance de reflection et d'absorbance dans le domaine UV, ce semiconducteur peut avoir des applications dans les technologies nano-optoélectroniques comme par exemple un photodétecteur (atomiquement mince) store solaire anti UV " atomically thin solar-blind UV photodetectors".