

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 :

Salhi Nada

Intitulé

**Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de plomb
alpha (α -PbO)**

Sous la Direction de :

Dr. Bakhtatou Ali

Juin 2019

Dédicace

Grâce à mon Dieu « el Kadir »

Je dédie ce travail à :

celle qui m'a donné la vie,

Le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon

bonheur et ma réussite,

Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde

« Dieu les protège ».

Ma chère grande mère que son amour et ses prières me

protège.

A mon seul frère Habib Allah notre rayon de soleil.

A mon adorable sœur Sabrine,

A ma petite chère cousine Bissan.

A Bouchra Harida et sa famille.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

Nada

Remerciements

Avant tout chose, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens tout d'abord à remercier profondément mon encadreur "Dr. Bakhtatou Ali " qui m'a encouragé et soutenu tout au long de ce travail. Ses conseils m'ont été d'un précieux secours. La pleine confiance qu'il m'a accordée m'a permis d'élaborer ce mémoire propre à mes aspirations. Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui et je lui dis merci beaucoup monsieur.

Je souhaite également présenter mes remerciements à tous mes enseignants du département des Sciences des Matériaux et spécialement "Pr. Zanet Kamel".

Enfin, je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements aux membres du Laboratoire de Physiques des Matériaux de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

Merci à tous.....

RESUME

Dans ce mémoire, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de plomb alpha (α -PbO) à l'aide du code **VASP** qui utilise le schéma de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité dans l'approximation de densité locale (**LDA**) et dans l'approximation de gradient généralisée (**GGA**). Nous avons montré que le α -PbO a une structure tétragonale et qu'il est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. Nous avons démontré également que le α -PbO constituera un excellent candidat pour la fabrication des absorbeurs ultraviolet et des cellules photovoltaïques. Nous pensons que notre étude peut être utilisée pour améliorer les dispositifs électroniques et optiques à base d'oxyde de plomb.

Mots clé: α -PbO - DFT - LDA - GGA - VASP - Semi-conducteur - Photovoltaïque

ABSTRACT

In this thesis, we have calculated the structural, electronic and optical properties of alpha lead oxide (**α -PbO**) using **VASP** code which use the Kohn–Sham scheme of density functional theory (**DFT**). The exchange-correlation potential was treated in the local density approximation (**LDA**) and in the generalized gradient approximation (**GGA**). We have shown that **α -PbO** has a tetragonal structure and that it's a semi-conductor with indirect band gap. We have also demonstrated that **α -PbO** will be an excellent candidate material for fabrication of ultra-violet absorbers and photovoltaic cells. We believe that our study can be utilized to improve electronic and optical devices based on lead oxide material.

Key words: **α -PbO - DFT - LDA - GGA - VASP - Semi-conductor – Photovoltaic**

ملخص

في هذه الاطروحة ، قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لأكسيد الرصاص α (α -PbO) باستخدام برنامج VASP الذي يستخدم مخطط Kohn-Sham للنظرية الوظيفية للكثافة (DFT). تمت معالجة إمكانات تبادل التبادل في تقريب الكثافة المحلية (LDA) وفي تقريب التدرج المعمم (GGA). لقد أظهرنا أن α -PbO له هيكل رباعي الأضلاع وأنه شبه موصل به فجوة نطاق غير مباشرة. لقد أثبتنا أيضًا أن α -PbO سيكون مادة مرشحة ممتازة لتصنيع ممتص الأشعة فوق البنفسجية والخلايا الضوئية. نعتقد أنه يمكن استخدام دراستنا لتحسين الأجهزة الإلكترونية والبصرية استنادًا إلى مادة أكسيد الرصاص.

كلمات مفتاحية: α -PbO - DFT - LDA - GGA - VASP - أشباه الموصلات - الضوئية

TABLE DE MATIERE

Résumé	I
Abstract	II
ملخص	III
Table de matière	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale	01
Chapitre 1 : l'oxyde de plomb alpha (α-PbO).	
1.1 introduction	03
1.2 Les Différentes phases de l'oxyde de plomb PbO	03
1.3 Historique et divers utilisations de l'oxyde de plomb α -PbO	04
REFERENCE DU CHAPITRE 1	07
Chapitre 2: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	
2.1. Introduction	09
2.2 L'équation de Schrödinger	09
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	10
2.4 Approximation de Hartree	11
2.5 Approximation de Hartree-Fock	12
2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	13
2.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
2.6.2 Equations de Kohn-Sham	14
2.7 Les approximations de la fonctionnelle d'échangeait de corrélation	18
2.7.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density	18

Approximation)	
2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)	18
2.8 Résolution des équations de kohn-sham	19
2.9 Le code de calcul VASP	19
2.9.1 La méthode PAW	20
2.9.2 Les pseudopotentiels	20
REFERENCE DU CHAPITRE 2	21
Chapitre 3: les Propriétés Structurales	
3.1 Introduction	22
3.2 Structure cristalline	22
3.3 Propriétés structurales	24
3.4 Calcul de l'énergie de cohésion	33
REFERENCE DU CHAPITRE 3	35
Chapitre 4: les Propriétés électroniques	
4.1 Introduction	36
4.2 Bandes d'énergie	37
4.3 Densité d'état totale	40
4.4 Densités d'état partielles	42
REFERENCE DU CHAPITRE 4	45
Chapitre 5: les Propriétés Optiques	
5.1 Introduction	46
5.2 Calcul de $\epsilon_2(\omega)$	48
5.3 Calcul du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	49
5.4 Calcul de l'absorbance $A(\omega)$	51
REFERENCE DU CHAPITRE 5	55
Conclusion générale	56

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Les deux phases de l'oxyde de plomb.	04
Figure 1.2: Tube à base d'électrode d'oxyde de plomb fabriqué par Philips pour les caméras de télévision.	05
Figure 1.3: Images des couches atomiques de α -PbO	06
Figure 2.1: Organigramme de la $n^{\text{ième}}$ itération de la procédure auto cohérente pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.	16
Figure 3.1: Structure cristalline de l'oxyde de plomb.	23
Figure 3.2: Energie totale en fonction de l'énergie de coupure cutoff.	25
Figure 3.3: Energie totale en fonction du nombre de points k.	25
Figure 3.4: Variation de l'énergie E en fonction du volume V pour l'approximation LDA.	27
Figure 3.5: Variation de l'énergie E en fonction du volume V pour l'approximation GGA.	27
Figure 3.6: Courbe de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation LDA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.	29
Figure 3.7: Courbe d'énergie en fonction du volume dans l'approximation GGA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.	29
Figure 3.8: Variation de l'énergie E en fonction du volume V dans l'approximation GGA en ajoutant l'interaction de van-der Waals.	32
Figure 4.1: Première zone de Brillouin de la maille tétragonale primitive.	37
Figure 4.2: Structures de bandes d'énergie de PbO calculées par la LDA.	38
Figure 4.3: Structures de bandes d'énergie de PbO calculées par la GGA.	38
Figure 4.4: Densité d'état totale calculée par la LDA.	40
Figure 4.5: Densité d'état totale calculée par la GGA.	41
Figure 4.6: Densités partielles calculées par la LDA.	43

Figure 4.7: Densités partielles calculées par la GGA.	44
Figure 5.1: Transmission, réflexion et absorption d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur d .	48
Figure 5.2: Courbes de la partie imaginaire $\varepsilon_{2\perp}$ et $\varepsilon_{2//}$ calculées dans les approximations LDA et GGA.	49
Figure 5.3: Spectre d'absorption optique calculé par la LDA et la GGA pour les polarisations perpendiculaire et parallèle à l'axe.	51
Figure 5.4: Absorbance calculée par la LDA et la GGA calculées dans les directions de polarisation perpendiculaire et parallèle. Les photons du flux du spectre solaire AM1.5G [11] sont présentés en jaune.	53
Figure 5.5: Comparaison entre l'absorbance de deux films de α -PbO et du silicium d'épaisseur de 100 Å dans l'intervalle des longueurs d'onde du spectre solaire. La courbe des photons du flux du spectre solaire AM1.5G [11] est présentée en jaune.	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Paramètres de maille a et c , paramètre interne u , volume V_0 de l'état fondamental, distance $d_{(Pb-O)}$ de la liaison Pb-O, le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 .	30
Tableau 3.2: Paramètre de maille a, c de la GGA avec les corrections de van der Waals	33
Tableau 3.3: Énergie de cohésion de α -PbO calculée par la LDA et la GGA comparés avec les résultats théoriques.	33
Tableau 4.1: Gaps indirects de la phase tétragonale α PbO	39
Tableau 4.2: Gaps directs calculés aux points de haute symétrie	39
Tableau 4.3: Largeurs de la bande de valence BV , des sous-bandes de valence BV_1, BV_2, BV_3 et de la basse bande de conduction BC calculées par la LDA et la GGA	41
Tableau 4.4: Positions énergétiques des principaux pics présents dans les sous-bandes BV_1, BV_2 et BV_3	42

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'épuisement futur des réserves naturelles du pétrole et du gaz, les préoccupations environnementales telles que le réchauffement de la planète, les conflits politiques et militaires et la hausse significative des prix des carburants a poussée l'humanité à rechercher de nouvelles ressources d'énergie. L'énergie solaire et toutes les formes d'énergie qui en résultent, telles que le photovoltaïque, l'énergie éolienne, l'hydroélectricité et la biomasse sont les principales ressources renouvelables qui pourront répondre à cette demande en énergie qui ne cesse d'augmenter et continuera d'augmenter en raison de la croissance démographique et de la modernisation.

Les scénarios à long terme postulent que les énergies renouvelables pourraient atteindre jusqu'à 50% de la part totale de la consommation mondiale au milieu du 21^{ème} siècle et que le potentiel technique de l'énergie photovoltaïque serait de manière substantiellement supérieure à celle des deux autres sources principales d'énergie renouvelable; l'éolienne et la biomasse. C'est dans ce contexte là que des études théoriques et expérimentales se sont focalisées sur la recherche d'une nouvelle classe de matériaux qui auront un potentiel d'application dans le domaine de l'énergie photovoltaïque. Et c'est dans cet esprit de recherche qu'on s'est intéressé, de notre part, au potentiel photovoltaïque d'un oxyde métallique: l'oxyde de plomb alpha (α -PbO) où on a présenté une étude détaillée sur ses propriétés structurales, électronique et surtout optiques.

Notre manuscrit se compose d'une introduction générale, de cinq chapitres et d'une conclusion générale.

Au premier chapitre, nous présenterons un bref aperçu sur les deux phases de l'oxyde de plomb PbO puis nous nous pencherons sur l'historique et les différentes applications de notre matériau d'étude: l'oxyde de plomb alpha (α -PbO).

Le second chapitre sera consacré aux premières méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. On s'est concentré sur la plus fameuse de ces méthodes "la théorie de la fonctionnelle de la densité" (DFT). Nous avons exposé son formalisme et présenté ses deux approximations de base pour le potentiel d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous avons présenté aussi une brève description sur la méthode PAW (Projector Augmented Wave), le Pseudo-potentiel (PP) et le code de calcul VASP (Vienna ab initio Simulation Package) qu'on a utilisé pour calculer les différentes propriétés de notre matériau.

Le troisième chapitre on présentera nos résultats de calcul des propriétés structurales de l'oxyde de plomb dans sa phase tétragonale. Les résultats relatifs aux paramètres de maille, au module de compression et sa dérivée seront présentés et commentés.

Dans le quatrième chapitre seront reportés nos résultats de calculs des propriétés électroniques de l'oxyde de plomb α -PbO. Les résultats concerneront les structures de bandes d'énergie, les gaps indirects et directs, les courbes des densités d'états électroniques totales et partielle qui seront présentées et commentées.

Le cinquième et dernier chapitre se portera sur les propriétés optiques du α -PbO. Les courbes de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et l'absorbance $A(\omega)$ du α -PbO seront présentées et commentées. La dernière figure de notre manuscrit comparera l'absorbance, dans le spectre du flux solaire, d'un film de 100 Å d'épaisseur de l'oxyde α -PbO avec un film de la même épaisseur du silicium Si. Cette figure nous a permis de prédire que l'oxyde de plomb α -PbO est un bon candidat pour la fabrication des cellules photovoltaïques des panneaux solaires.

Ce manuscrit sera clôturée par une conclusion générale.

CHAPITRE 1
L'OXYDE DE PLOMB ALPHA (α -PbO)

1.1 Introduction

Dans le cadre de ce mémoire de master 2, nous nous intéressons à étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de plomb alpha (α -PbO) qui est la phase la plus stable à température et pression ambiantes [1, 2]. Ce chapitre sera consacré à la présentation de ce matériau, son historique et ses applications.

1.2 Les différentes phases de l'oxyde de plomb PbO

L'oxyde de plomb PbO est un monoxyde composé de:

- un atome de plomb Pb. Le plomb est le métal qui possède l'un des numéros atomiques les plus élevés. Il est le 82^{ème} élément du tableau périodique. Élément de la colonne IV_B sous le carbone, le silicium, le germanium et l'étain, et dans la sixième rangée entre le thallium et le bismuth. Il est métallique à l'état pur et se cristallise dans la structure cubique à faces centrées. Le plomb a une faible énergie de liaison, comme en témoigne son bas point de fusion (327 °C). Il est aussi le métal le plus lourd répandu sur la planète. Il a une masse atomique de 207,2 u et une masse volumique de 11,35 g.cm⁻³ à 20 °C.
- un atome d'oxygène O, élément de numéro atomique 8. Il appartient à la colonne VI_B et à la deuxième rangée entre l'azote et le fluor. Sous forme de dioxyde d'oxygène, il est très répandu et très important dans la vie de notre planète. L'oxygène est un non-métal qui forme très facilement des composés, notamment des oxydes, avec pratiquement tous les autres éléments chimiques.

L'oxyde de plomb existe sur deux phases à pression ambiante [2, 3]:

- L'oxyde de plomb α -PbO appelé "litharge" stable à température ambiante. La litharge est rouge (Figure 1.a) et présente une structure tétragonale. Il est produit en chauffant du plomb Pb à environ 600 °C dans de l'air ou dans de l'oxygène [4, 5]. Il a une masse molaire de 223.2 g.mol⁻¹, le pourcentage en masse du plomb est de 92.8%, sa densité est de 9.35, sa température de fusion est de 888 °C et sa dureté est 2 Mohs.
- L'oxyde de plomb β -PbO appelé "massicot" stable à haute température. Il est obtenu par chauffage de l'oxyde α -PbO à partir de la température 488.5 °C [6]. Le massicot est de couleur jaune (Figure 1.b) et présente une structure orthorhombique. Si on le refroidit, la transformation inverse de la structure β -PbO vers la structure α -PbO se produit mais elle est très lente [7].



<https://www.indiamart.com/proddetail/red-lead-oxide-3098944597.htm>

<https://www.indiamart.com/proddetail/lead-oxide-yellow-4807785788.html>

a- Phase tétragonale α -PbO

b- Phase orthorhombique β -PbO

Figure 1.1: Les deux phases de l'oxyde de plomb PbO.

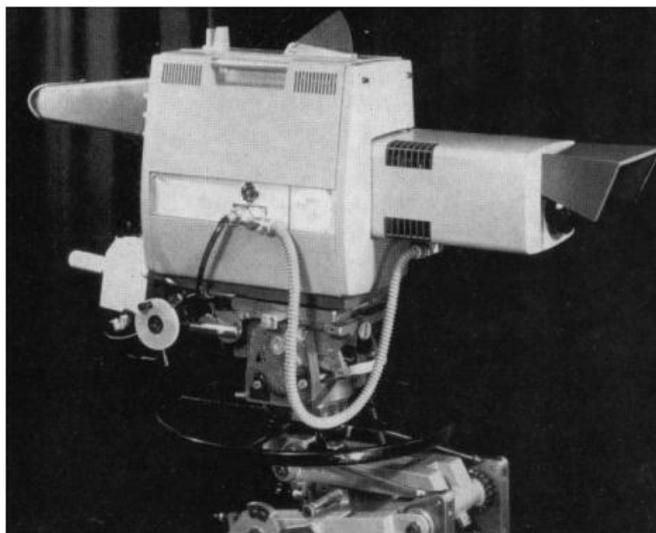
1.3 Historique et divers utilisations de l'oxyde de plomb α -PbO

L'oxyde de plomb a attiré l'attention pour la première fois en 1951 par la fabrication de dispositifs photoconducteurs à base de α -PbO pour convertir les rayons lumineux et les rayons X en signaux électriques [8]. En 1966, la fameuse firme néerlandaise Philips fabriqua des caméras de télévision à base de tube d'oxyde de plomb

α -PbO appelé à ce moment-là «Plumbicon» (Figure 1.2) [9, 10]. Des études théoriques et expérimentales ont montré des propriétés optiques et électroniques intéressantes des oxydes de plomb suggérant que ce sont des matériaux photovoltaïques très utiles avec des sections efficaces d'absorption élevées et avec des mobilités et conductivités élevées [11, 12].



Tube à base d'électrode d'oxyde de plomb alpha



Caméra de télévision des années 60

Figure 1.2: Tube à base d'électrode d'oxyde de plomb fabriqué par Philips pour les caméras de télévision [8].

Dans des années 70 et 80 et avec l'apparition de nouvelles technologies, l'intérêt scientifique pour le α -PbO s'est déchu en tant que matériau de tube de télévision. Ce n'est qu'en 1990 que le PbO a commencé à réapparaître en tant que dispositif pratique pour les supports de stockage "Write Once Read Many (WORM)" [13]. On a aussi démontré que le PbO est un bon lubrifiant solide qui peut être utilisé à des températures élevées dans des environnements oxydants [14]. Il convient aussi à la fabrication de capteurs de gaz à semi-conducteurs en particulier pour l'absorption du dioxyde de carbone (CO_2) [15]. Il a également commencé à attirer l'attention en tant que matériau à potentiel photovoltaïque dans la conversion de l'énergie solaire en courant électrique [16]. Sous sa forme poly-cristalline, α -PbO est un matériau photoconducteur favorable à la détection et la conversion directe des rayons X [17-19]. L'oxyde de plomb est utilisé

aussi comme matière première dans les verres contenant du plomb et les céramiques électroniques cristallines. La présence du plomb dans le verre augmente l'indice de réfraction, diminue la viscosité, augmente la résistivité électrique et augmente la capacité d'absorption des rayons X du verre [20]. Le plomb dans les céramiques électroniques augmente la température de Curie et modifie diverses propriétés électriques et optiques [20]. Deux études expérimentales publiées en 2010 et 2012, ont montré que les nanoparticules et les couches minces de PbO sont de bons matériaux photovoltaïques [21,23]. α -PbO est un semi-conducteur à gap indirect qui peut être dopé n ou p par la présence de lacunes d'oxygène ou de plomb respectivement [24]. Il a eu aussi des utilisations efficaces dans les pigments et les peintures [25]. Récemment, l'attention s'est de nouveau porté sur le α -PbO par la découverte et la synthèse d'une monocouche et des multicouches de cet oxyde à partir de sa forme cristalline volumineuse (Figure 1.3) [26]. Les résultats expérimentaux ont démontré qu'une monocouche de α -PbO présente des propriétés hydrophobes, une robustesse thermique, une stabilité, un comportement anticorrosif et une résistance aux acides et d'autres propriétés différentes de celle de sa forme volumineuse. Ce nouveau matériau à 2 dimensions (2D) à bas prix, abondant et robuste devrait trouver de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, des capteurs, des photo-catalyses et du stockage d'énergie [26]. D'autres études théoriques se succédèrent pour confirmer les propriétés du α -PbO dans sa forme de monocouche, bicouche, tri-couche et multicouche exfoliés à partir de sa forme volumineuse [27-29].

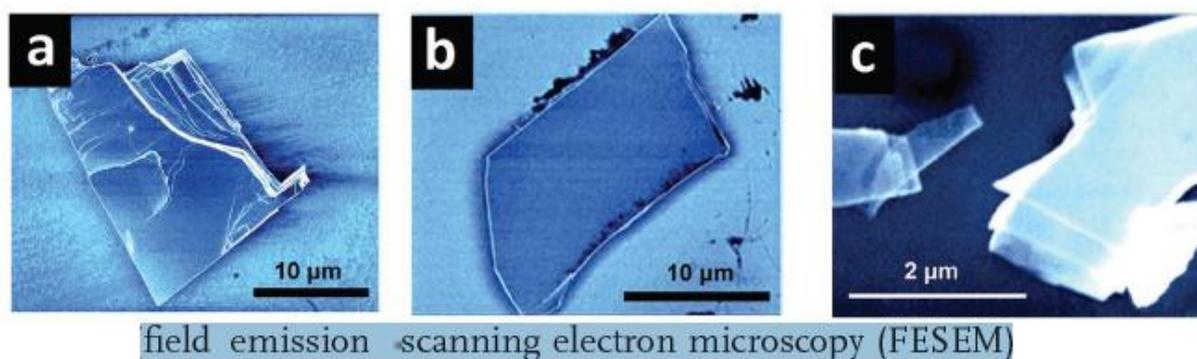


Figure 1.3: Images des couches atomiques de α -PbO avec a) 30 couches, b) 8 couches, c) quelques couches [26].

REFERENCES DU CHAPITRE 1

- [1] W. B. White, F. Dachille et R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, (1961) 170.
- [2] H. A. Wriedt, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* **9**, (1988) 106.
- [3] D. M. Adams, A. G. Christy, J. Haines et S. M. Clark, *Phys. Rev.* **46**, (1992) 11358.
- [4] F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons Inc. (1988).
- [5] A. Earnshaw et N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, (2002).
- [6] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA. 254, (1968).
- [7] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [8] L. P. Heijne, Schagen et H. Bruining, *Nature.* **173**, (1954) 220.
- [9] Doorn, A.G.v, *Philips Technical Review.* **27**, (1966) 1.
- [10] L. Heijne, *Philips Res. Rep. Suppl.* **4**, (1961) 1.
- [11] M. Neuberger, *Air Force Materials Laboratory*, data sheet DS-155, (1967).
- [12] JC. Schottmiller, *J. Appl. Phys.* **37**, (1966) 3505.
- [13] S. Chao, Y-F. Huang, Y. C. Chen et L. Yan, *J PHYS D APPL PHYS.* **23** (1990) 955.
- [14] J. S. Zabinski, M. S. Donley, V. J. Dyhouse et R. Moore, *MRS. Proceedings.* **235**, (1992) 849.
- [15] M. Baleva et V. Tuncheva, *J Mater Sci Lett.* **13**, (1994) 3.
- [16] P. Veluchamy et H. Minoura, *Appl. Phys. Lett.* **65**, (1994) 2431.
- [17] M. Simon, R. A. Ford, A. R. Franklin, S. P. Grabowski, B. Menser, G. Much, A. Nascetti, M. Overdick, M. J. Powell et D. U. Wiechert, *Proc. SPIE.* **5368**, (2004) 188.
- [18] M. Simon, R. A. Ford, A. R. Franklin, S. P. Grabowski, B. Menser, G. Much, A. Nascetti, M. Overdick, M. J. Powell et D. U. Wiechert, *IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science.* **7**, (2004) 2004.
- [19] M. Simon, R. A. Ford, A. R. Franklin, S. P. Grabowski, B. Menser, G. Much, A. Nascetti, M. Overdick, M. J. Powell et D. U. Wiechert, *IEEE Trans. Nuclear Science.* **52**, (2005) 2035.

- [20] J.F. Shackelford et R.H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer chapitre. **9**, (2008) 151.
- [21] M. Z. Kabir, S. Kasap et J. Rowlands, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, (2006) 1121.
- [22] C. A. Cattley, A. Stavrinidis, R. Beal, J.Moghal, A. G. Cook, P. S.Grant et A. A. R. Watt, *Chemical Communications*. **46**, (2010) 2802.
- [23] L. M. Droessler, H.E. Assender et A. A. R. Watt, *Materials Letters*. **71**, (2012) 51.
- [24] V. D. Araujo, M.R. B. Andreetta, L. J. Q. Maia, R. M. Nascimento, F. V. Motta, M. R. D. Bomio, C.A. Paskocimas et M. I. B. Bernardi, *Ceramica*. **61**, (2015) 118.
- [25] J. Berashevich, J. A. Rowlands et A. Reznik, *J. Phys. Condens. Matter*. **25**, (2013) 475801.
- [26] P. Kumar, J. Liu, P. Ranjan, Y. Hu, S. S. Yamijala, S.K. Pati, J. Irudayaraj, Gary J. Cheng, *Small*. **14**, (2018) 1703346.
- [27] S. Das, G. Shi, N. Sanders, E. Kioupakis, *Chem. Mater*. **30**, (2018) 7124.
- [28] A. Bakhtatou, F. Ersan, *PCCP*. **21**, (2019) 3868.
- [29] Y. Kurniawan, S. Muhammady, R. Widita et Y. Darma, *Materials Research Express*. **6**, (2019) 055908.

CHAPITRE 2

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

(DFT)

2.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est le fondement théorique de notre étude sur les propriétés de l'oxyde de plomb α -PbO.

2.2 L'équation de Schrödinger

Un solide est un système constitué de K particules lourdes et chargées positivement (les noyaux), et de N particule légères et chargées négativement (les électrons). En mécanique quantique, pour calculer les propriétés de ce solide, on doit résoudre l'équation de Schrödinger [1] à plusieurs corps :

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

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien de ce système, $\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$ est la fonction d'onde dépendant des variables $\{\mathbf{r}_i\}$ et $\{\mathbf{R}_I\}$ représentent respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux de ce système.

E : est la valeur propre de l'Hamiltonien \hat{H} représentant l'énergie totale du système.

L'expression de l'Hamiltonien est:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I^K \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^K \sum_i^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^K \sum_{J \neq I}^K \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{m_i}$: l'énergie cinétique des N électrons.

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^K \frac{\nabla_I^2}{M_I} : \text{l'énergie cinétique des K noyaux.}$$

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{énergie de répulsion électron - électron.}$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^K \sum_i^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{énergie d'attraction noyau - électron.}$$

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^K \sum_{J \neq I}^K \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{énergie de répulsion noyau - noyau.}$$

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

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

L'équation de Schrödinger comporte $(3N + 3K)$ 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 être alors considérés comme fixes. Comme conséquence l'équation (2.2) se simplifie: le terme de l'énergie cinétique des noyaux est nulle, 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 des électrons s'écrit en unités atomiques:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.3)$$

\hat{T} : énergie cinétique des électrons.

\hat{V} : 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 ioniques:

$$\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \phi(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.4)$$

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

$$\hat{H}_{elec} \psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{tot} \cdot \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.5)$$

Cette approche a permis de simplifier la résolution de l'équation (2.1) à un problème à $3N$ variables décrivant le mouvement de N électrons en interaction entre eux, se mouvant dans un potentiel externe des noyaux. La résolution d'une telle équation reste impossible d'où la nécessité de recourir à d'autres approximations.

2.4 Approximation de Hartree

Cette approximation, appelé aussi approximation orbitale, fût proposer par Hartree [3] qui émit l'hypothèse que chaque électron se déplace dans un champ moyen effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Les autres électrons sont remplacé par une densité de charge moyenne. La fonction d'onde totale $\psi_R(\{\mathbf{r}_i\})$ est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde mono-électroniques indépendantes:

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_i(r_i) \dots \psi_N(r_N) \quad (2.6)$$

$\psi_i(r_i)$ est solution de l'équation de Schrödinger à un électron (pour simplifier, on utilise les unités atomiques $\hbar = m = e = 1$):

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.7)$$

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

$-\sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$: énergie de potentiel de l'électron dans le champs de potentiel des noyaux.

$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$ énergie potentiel de l'électron (énergie de Hartree) dans le champ de potentiel due à la densité électronique ρ des autres électrons.

On aura alors N équations de Schrödinger à 1 électron.

Fock [4] montra que la défaillance de cette solution est qu'elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [5] qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des fonctions d'ondes

$\psi_i(r_i)$ et $\psi_j(r_j)$ de deux électrons quelconques i et j . L'approximation de Hartree fût remplacée par l'approximation de Hartree-Fock.

2.5 Approximation de Hartree-Fock (HF)

Pour respecter le principe d'antisymétrie imposé à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Fock proposa une solution en forme d'un déterminant de Slater [6]. Ce déterminant est formé de fonctions mono-électroniques appelées spin-orbitales et s'applique aux systèmes correspondant au cas où tous les électrons du matériau sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace $\psi_i(r_i)$ (orbitale) dépendante des coordonnées spatiale de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = \frac{1}{2}$ et $\beta(S) = -\frac{1}{2}$. La densité de spin étant nulle pour un système à N électrons appariés, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs. Une paire d'électrons appariés est décrite en fonction d'une même orbitale $\psi_i(r_i)$. De cette manière, le déterminant poly-électronique associé à un système de N électrons est constitué de $\frac{N}{2}$ orbitales $\{\psi_1(r_1), \psi_2(r_2), \dots, \psi_{N/2}(r_{N/2})\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace. La fonction d'onde poly-électronique s'écrit donc :

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}\alpha(1) & \phi_{N/2}\beta(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1\alpha(n) & \phi_1\beta(n) & \dots & \phi_{N/2}\alpha(n) & \phi_{N/2}\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

La théorie de Hartree-Fock utilise le principe variationnel [7] qui atteste que la fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi_0(1, \dots, N)$ correspond à la valeur de l'énergie la plus basse qui obéit aux symétries des particules et à toutes les lois de conservation. L'approximation HF est très performante pour les atomes et les molécules et donc très utilisée en chimie quantique [8], mais elle est moins précise pour les solides, une plus moderne et plus puissante approximation est nécessaire: la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8].

2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Bien que son histoire remonte au début des années trente du 20^{ème} siècle [9, 10], la DFT a été officiellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11].

2.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Premier théorème

Il existe une correspondance biunivoque ($\rho \leftrightarrow V_{ext}$) entre la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel externe V_{ext} . La conséquence directe de ce premier théorème est que la valeur exacte de tout observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte de son état fondamental [8]:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \hat{O}[\rho] \quad (2.9)$$

Deuxième théorème

Pour l'observable Hamiltonien \hat{H} , la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ est de la forme:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.10)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Où la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ de la densité est universelle pour tout système à N électrons.

L'énergie $E_{V_{ext}}$ atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

Les implications de ces deux théorèmes sont:

- La densité ρ contient autant d'informations que la fonction d'onde (c'est-à-dire toutes les informations sur un atome, une molécule ou un solide). Toutes les quantités observables peuvent donc être extraites de manière unique de la densité uniquement, c'est-à-dire qu'elles peuvent être écrites comme des fonctionnelles de la densité.
- Comme $F_{HK}[\rho]$ ne contient aucune information sur les noyaux et leur position, c'est donc une fonctionnalité universelle pour tout système à plusieurs électrons d'un atome, d'une molécule ou d'un solide.

- Troisièmement, le deuxième théorème permet d'utiliser le principe variationnel de Rayleigh-Ritz afin de trouver la densité d'état fondamental. Parmi le nombre infini de densités possibles, celui qui minimise $E_{V_{ext}}[\rho]$ est la densité de l'état fondamental correspondant au potentiel externe V_{ext} .

2.6.2 Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham [12], publiées en 1965, ont fait de la DFT un outil pratique pour déterminer la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale $E_e[\rho]$ et la fonctionnelle de l'énergie de Hartree-Fock $E_{HK}[\rho]$ correspondant respectivement à l'Hamiltonien exact et à celui de Hartree-Fock sont [8] :

$$E_e = T + V \quad (2.12)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (2.13)$$

T et V sont les fonctionnelles exactes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de l'interaction électron-électron. T_0 est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz libre d'électrons. V_H représente la fonctionnelle du potentiel de Hartree et V_x la fonctionnelle de l'énergie d'échange. La soustraction de ces deux équations apparait la fonctionnelle de l'énergie de corrélation:

$$V_c = T - T_0 \quad (2.14)$$

La fonctionnelle d'échange V_x est définie comme la partie présente dans l'Hamiltonien de Hartree-Fock, mais absente dans celui de Hartree, sachant que l'Hamiltonien de Hartree est:

$$E_H = T_0 + V_H \quad (2.15)$$

Donc :

$$V_x = V - V_H \quad (2.16)$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn s'écrit alors:

$$F_{HK} = T + V + T_0 - T_0 \quad (2.17)$$

$$= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \quad (2.18)$$

$$= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \quad (2.19)$$

$$= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \quad (2.20)$$

$$= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \quad (2.21)$$

V_{xc} est la fonctionnelle d'échange et de corrélation. La fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.22)$$

Cette fonctionnelle peut s'interpréter comme étant celle d'un gaz d'électrons libres se mouvant dans deux potentiels externes: l'un dû aux noyaux et l'autre aux effets d'échange et de corrélation. L'Hamiltonien correspondant (appelé Hamiltonien de Kohn-Sham) est:

$$\widehat{H}_{KS} = \widehat{T}_0 + \widehat{V}_H + \widehat{V}_{xc} + \widehat{V}_{ext} \quad (2.23)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.24)$$

Où le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est donné par la dérivée de la fonctionnelle:

$$\widehat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.25)$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit:

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système à N électrons est:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Où les fonctions d'onde $\phi_i(\vec{r})$ à une particule sont les N solutions des énergies les plus basses de l'équation de Kohn-Sham :

$$\widehat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.27)$$

L'opérateur Hartree V_H et l'opérateur de corrélation d'échange V_{xc} dépendent tous deux de la densité $\rho(\vec{r})$, qui dépend à son tour des fonctions $\phi_i(\vec{r})$. La densité de l'état fondamental est déterminée suivant un cycle itérative représenté dans la figure 1.1.

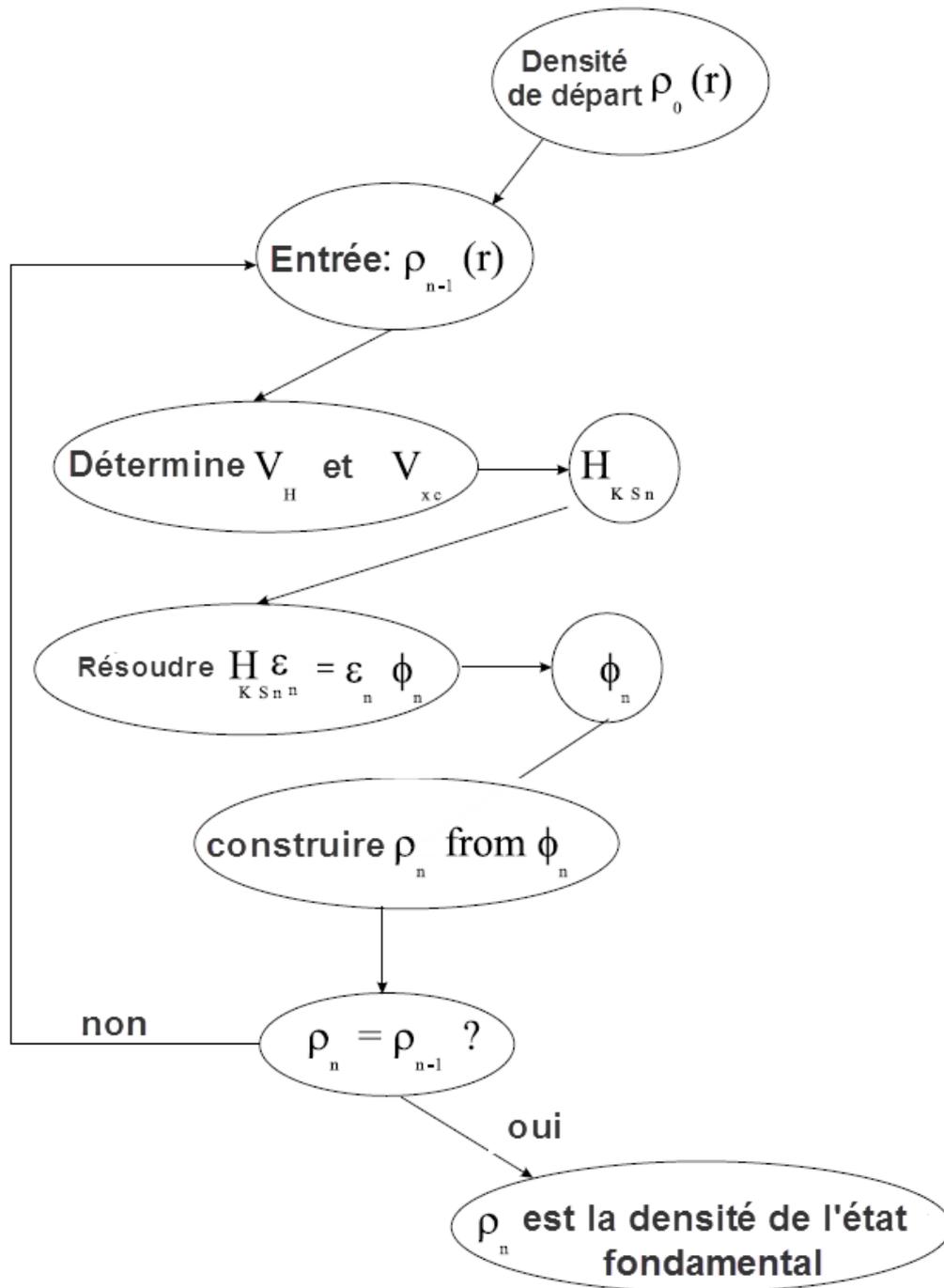


Figure 2.1: Organigramme de la $n^{\text{ième}}$ itération de la procédure auto cohérente pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.

En appliquant le principe variationnel à $F[\rho]$ qui minimise l'énergie et en respectant la condition d'orthogonalité des orbitales $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, on obtient les équations de Kohn-Sham qui se résument en trois équations essentiels :

1. $(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r)) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$ (2.28)

2. Le potentiel de Kohn-Sham est défini par :

$$V_{KS}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r) \quad (2.29)$$

3. $\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2$ (2.30)

On résout par la méthode itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure 2.1 en suivant les étapes suivantes:

- On injecte une densité initiale de départ:

$$\rho(r) = \rho_0(r)$$

- On construit le potentiel de Kohn-Sham (KS) en utilisant cette densité de départ :

$$V_{KS}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r)$$

- On résout l'équation de KS :

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}).$$

- On calcule la nouvelle densité :

$$\rho_1(r) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$$

- On compare $\rho_0(r)$ et $\rho_1(r)$: si $\rho_0(r) \neq \rho_1(r)$, on injecte cette nouvelle densité $\rho_1(r)$ dans le cycle itératif de départ et on obtient une nouvelle densité $\rho_2(r)$ qu'on compare avec $\rho_1(r)$ et on refait ces itérations jusqu'à ce qu'à la n^{ième} itération où $\rho_n(r) = \rho_{n-1}(r)$

Cette densité finale est alors compatible avec le Hamiltonien et représente la densité de l'état fondamental.

La résolution des équations de Kohn-Sham suivant ce cycle itérative, donnent des solutions exactes mais le problème de ces équations est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$ qui n'a pas de forme explicite bien définie, ce qui rend leurs résolutions impossibles. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres approximations pour atteindre des solutions approchées de ces équations, parmi lesquelles les plus connues qui sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

2.7 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

2.7.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density

Approximation)

L'approximation de la densité locale (LDA) (local density approximation) a été introduite par Kohn et Sham en 1965 [13]. Dans cette approche, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \epsilon_{XC} [\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.31)$$

Avec ϵ_{XC} : l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$, c'est-à-dire que : dans chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible de trouver l'énergie d'échange-corrélation due à une densité particulière $\rho(r)$, en divisant le matériau en volumes infiniment petits où on suppose la densité constante pour chaque petit volume. Chacun de ces volumes contribue à l'énergie de corrélation et d'échange totale d'un montant égale à l'énergie de corrélation d'échange d'un volume identique rempli d'un gaz d'électrons homogène. Cette approximation est raisonnable uniquement pour des systèmes dont la densité varie lentement. Cette approximation permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental.

2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized

Gradient Approximation)

Pour améliorer la LDA et trouver l'énergie d'échange et de corrélation pour des systèmes dont la densité ρ varie rapidement, c'est à dire où chaque volume minime dépend non seulement de la densité locale dans ce volume, mais aussi de la densité dans les volumes voisins. L'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximations) a été introduite: son terme d'échange et de corrélation dépend de la densité ρ mais aussi de la dérivée de cette densité $\nabla\rho$.

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

$$E_{XC}^{GGA} [\rho(r)] = \int \epsilon_{XC} \left[[\rho(r)] \nabla_{\rho(r)} \right] \rho(r) d^3r \quad (2.32)$$

2.8 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right) \varphi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \varphi_m(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Il faudra trouver les coefficients c_p^m nécessaire pour exprimer φ_m dans un ensemble de base donné φ_p^m de dimension P:

$$\varphi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \varphi_p^b \quad (2.34)$$

Nous pouvons traiter les équations (2.25) comme un problème de valeurs propres. Pour un m donné, on substitue l'équation (2.26) dans (2.25) et on multiplie à gauche par $\langle \varphi_i^b |$ ($i = 1, \dots, P$) qui mène à:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H}_{sp} | \varphi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Ceci représente les éléments matriciels de l'hamiltonien à une seule particule dans les états de base et les éléments matriciels de recouvrement S_{ij} . Si l'ensemble de base est orthonormé, la matrice de recouvrement est une matrice unitaire. La diagonalisation de la matrice hamiltonienne conduira à P valeurs propres et P ensembles de coefficients qui exprimeront chacune des P fonctions propres dans la base donnée.

2.9 Le code de calcul VASP

Dans notre étude, on a utilisé le code VASP [14] pour calculer les propriétés structurales, électronique et optiques de l'oxyde de plomb α -PbO.

VASP (Vienna ab initio Simulation Package) est un des logiciels qui utilise la DFT pour résoudre le problème quantique des matériaux. Pour résoudre les équations de Kohn-Sham il:

- utilise des conditions aux limites périodiques.
- utilise la méthode du pseudo-potentielle (PP) avec un ensemble de base d'ondes planes PAW (Projector Augmented Wave) [15-18].
- peut modéliser des systèmes jusqu'à 200 atomes.
- coûte environ 5000 \$.

Pour calculer différentes propriétés d'un matériau il a besoin de quatre fichiers d'entrée: POSCAR, POTCAR, KPOINTS et INCAR.

Plus d'informations sont dans les liens:

https://cms.mpi.univie.ac.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual

http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/PREC_tag.html

2.9.1 La méthode PAW

La méthode PAW est basée sur le développement des fonctions d'onde des électrons de valence sur deux sortes de fonctions de base: des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs (noyaux et électrons de cœur), des ondes planes dans la région interstitielle. Le cristal est donc séparé en deux zones à cause du potentiel qui varie fortement autour des noyaux et qui varie lentement dans la région interstitielle.

2.9.2 Les pseudo-potentiels

Les électrons dans un solide se subdivisent en électrons de valences, responsables de presque toutes ses propriétés, et des électrons de cœur qui sont gelés autour des noyaux. Les électrons de cœur se comporteront presque comme des électrons des atomes libres. L'idée est de remplacer le potentiel dans ces régions internes par un pseudo-potentiel, conçu produire des fonctions d'onde très lisses à l'intérieur de l'atome où quelques ondes planes sont utilisées pour reproduire ces fonctions. Le choix de l'énergie de coupure (cutoff) détermine le nombre d'ondes planes nécessaire pour représenter ce PP. Par exemple pour un cristal cubique de paramètre de maille de 3 Å et pour un cutoff = 272 eV, le nombre d'ondes planes dans la base est de 270 qui est raisonnable pour les calculs. Les fonctions d'onde des électrons de valence sont celles alors développées dans la région proche du noyau suivant cette base d'ondes planes.

REFERENCES DU CHAPITRE 2

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik.* **84**, (1926) 361.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* **84**, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Camb, *Phil. Soc.* **24**, (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Physik.* **61**, (1930) 126.
- [5] W. Pauli, *Z. Physik.* **31**, (1925) 765.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, (1929) 1293.
- [7] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, (1982).
- [8] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [9] L. H. Thomas, Proc. Camb, *Phil. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [10] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, (1927) 602.
- [11] P. C. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, (1964) 864.
- [12] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, (1965) 1133.
- [13] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, (1999) 1253.
- [14] VASP :<https://chimenelli.files.wordpress.com/2015/05/vasp-5-2-manual-pdf.pdf>
- [15] G. Kresse et J. Furthmüller, *Phys. Rev.* **54**, (1996) 11169.
- [16] G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev.* **59**, (1999) 1758.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev.* **77**, (1996) 3865.
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh et C. Fiolhais, *Phys. Rev.* **46**, (1992) 6671.

CHAPITRE 3
LES PROPRIETES STRUCTURALES

3.1 Introduction

Nous commencerons, dans ce chapitre, par calculer les propriétés structurales de l'oxyde de plomb α -PbO dans les approximations LDA et GGA en utilisant le code VASP. Nous effectuerons une optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de sa maille primitive. Cela nous permettra de calculer ses paramètres de maille a et c , son module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 , la distance d_{Pb-O} de la liaison Pb-O. On calculera aussi son énergie de cohésion.

3.2 Structure cristalline

A température et pression ambiantes, l'oxyde de plomb α -PbO se cristallise dans la structure tétragonale α :

$$a = b \neq c \quad , \quad \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Sa structure est présentée dans la figure 3.1a.

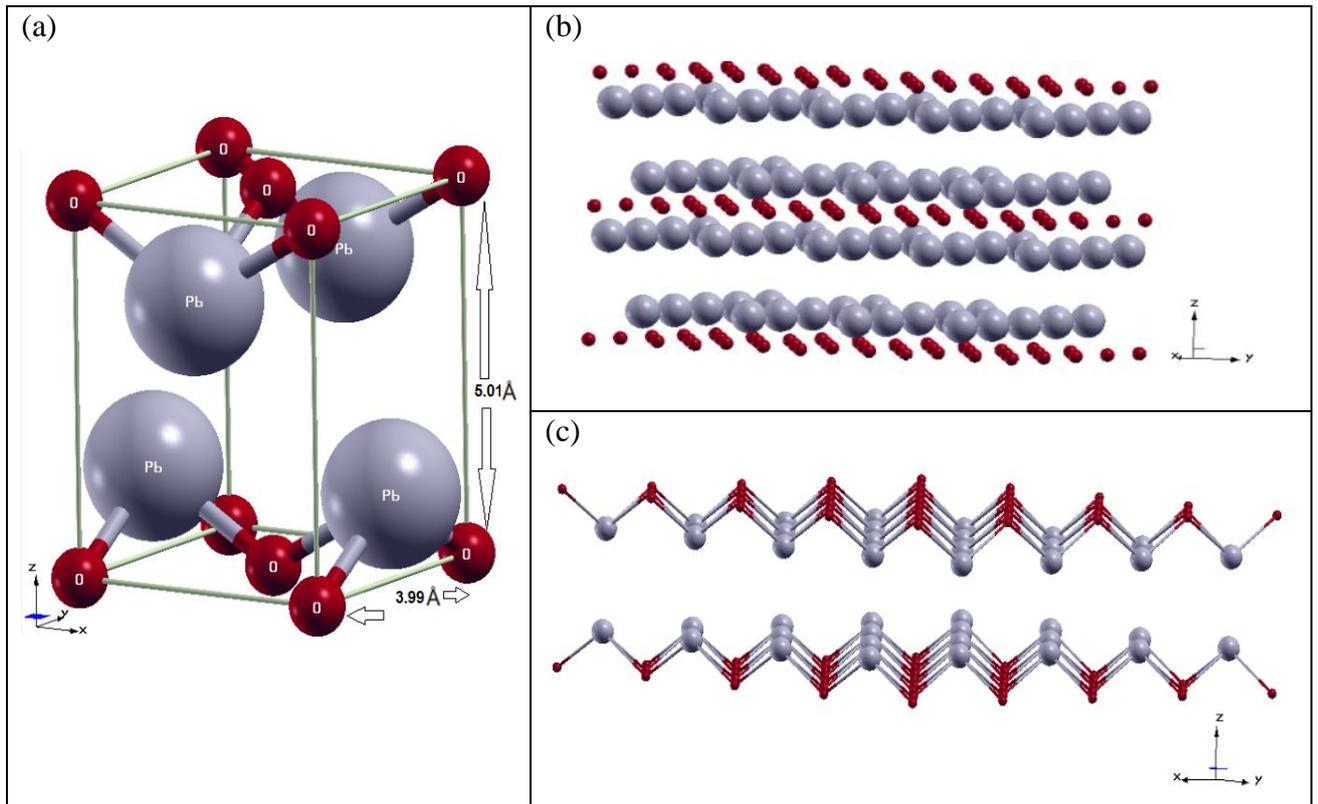


Figure 3.1: Structure cristalline de l'oxyde de plomb.

Le groupe d'espace de cette structure est $P4/nmm$ dans la notation d'Hermann-Mauguin.

Les vecteurs des paramètres de cette maille primitive ont pour composantes:

$$\vec{a} (a; 0; 0), \vec{b} (0; a; 0), \vec{c} (0; 0; c)$$

Dans cette maille deux atomes d'oxygène (O) occupent les positions $(0; 0; 0)$ et $(0.5; 0.5, 0)$ et deux atomes de plomb (Pb) occupent les positions $(0; \frac{1}{2}; u)$ et $(\frac{1}{2}; 0; (1 - u))$.

u est le paramètre interne de cette structure et représente le rapport de la hauteur z du premier atome de plomb divisé par le paramètre de maille c : $u = \frac{z}{c}$.

Dans la direction \vec{c} , il présente une structure en forme de couches comme la montre les figures 3.1b et 3.1c. Les atomes d'oxygène sont en forme des couches, chaque couche est prise en sandwich entre deux couches de plomb. Chaque atome de Pb est le sommet

d'une pyramide carré formée de 4 atomes O. Toutes les liaisons $Pb - O$ ont la même longueur d_{Pb-O} .

3.3 Propriétés structurales

Avant de procéder aux calculs des propriétés structurales, on doit choisir deux paramètres essentiels à partir desquels il y a stabilité de la convergence de l'énergie totale: une énergie de coupure (Cutoff) minimale et un nombre de points k minimum représentant le maillage de la première zone de Brillouin. Pour cela, en utilisant les paramètres de maille expérimentaux [1] et en fixant le nombre de point K, on fait varier le Cutoff. Pour chacune de ces valeurs l'énergie totale E est calculée. La courbe de la variation de E en fonction des valeurs du Cutoff est reportée sur la figure 3.2 qui montre une stabilité de convergence à la limite de Cutoff = 650 eV qu'on utilisera pour le calcul de toutes les propriétés de ce matériau.

Pour choisir le nombre de points k qu'on utilisera dans le calcul des propriétés structurales, on a fixé le Cutoff à 650 eV et on a calculé l'énergie totale en fonction de différents nombre de points k. La courbe de la variation de l'énergie totale E en fonction du nombre des points k est reportée sur la figure 3.3 où on remarque qu'à partir du nombre de points k $11 \times 11 \times 8$, l'énergie totale se stabilise.

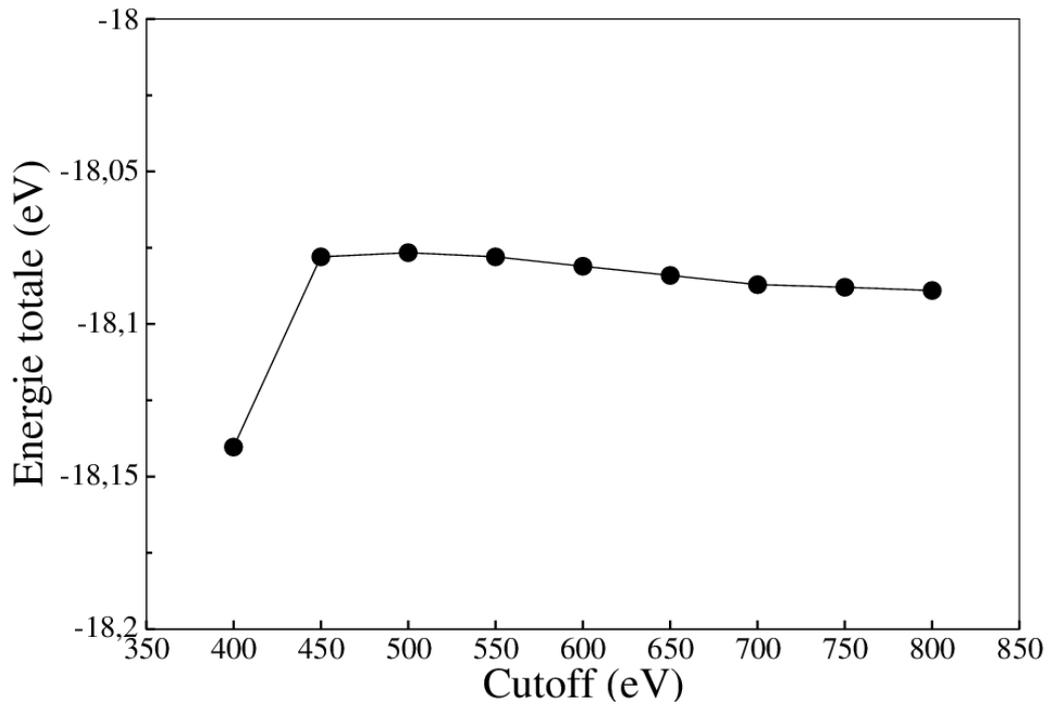


Figure 3.2: Energie totale en fonction de l'énergie de coupure Cutoff.

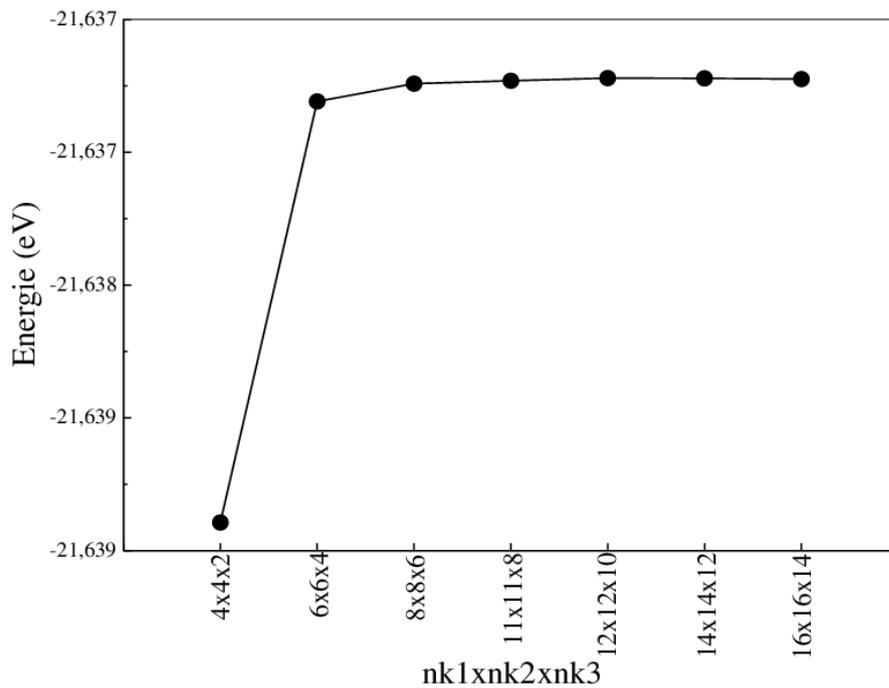


Figure 3.3: Energie totale en fonction du nombre de points k

Pour calculer les propriétés structurales, on a donc choisi les critères de convergence suivants:

- L'énergie de coupure Cutoff = 650 eV.
- Un nombre de points k égal à $11 \times 11 \times 8$.

Dans ce calcul, on a suivi les étapes suivantes:

Etape 1 : Calcul du volume de départ V_d pour les approximations LDA et GGA

Pour réduire le temps de calcul du volume V_0 de la maille de l'état fondamental, on a calculé en premier, pour les deux approximations LDA et GGA, ce qu'on a appelé le volume de départ V_d qu'on utilisera comme repère de départ pour le calcul de V_0 dans la deuxième étape.

Pour calculer V_d , on fixe tout d'abords les valeurs du rapport $\frac{c}{a}$ et de u , les positions des atomes d'oxygène et de plomb selon les valeurs expérimentales de la référence [1] :

- $\frac{c}{a} = 1.2556$ et $u = 0.24$
- Deux atomes de O dans les sites (0; 0; 0) et (0.5; 0.5; 0).
- Deux atomes de Pb dans les sites (0; 0.5; 0.24) et (0.5; 0; 0.76).

On varie, ensuite, le paramètre de maille a autour de la valeur expérimentale $a = 3.99 \text{ \AA}$ et on calcule à chaque fois l'énergie totale en fonction du volume correspondant V . On trace à la fin les courbes de l'énergie totale en fonction du volume V pour la LDA et la GGA en les ajustant à l'équation quadratique.

Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 3.4 et 3.5 pour les approximations LDA et GGA respectivement. Le volume V_d correspondant à l'énergie minimale est :

$V_d = 76.3441 \text{ \AA}^3$ Pour la LDA et $V_d = 82.1948 \text{ \AA}^3$ pour la GGA.

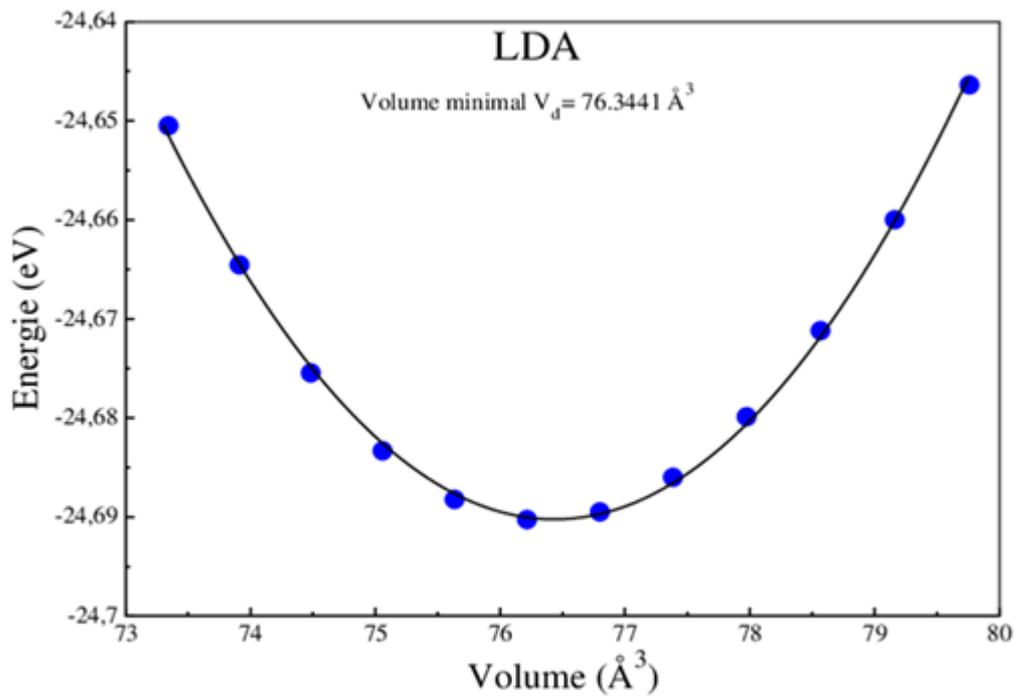


Figure 3.4: Variation de l'énergie E en fonction du volume V pour l'approximation LDA.

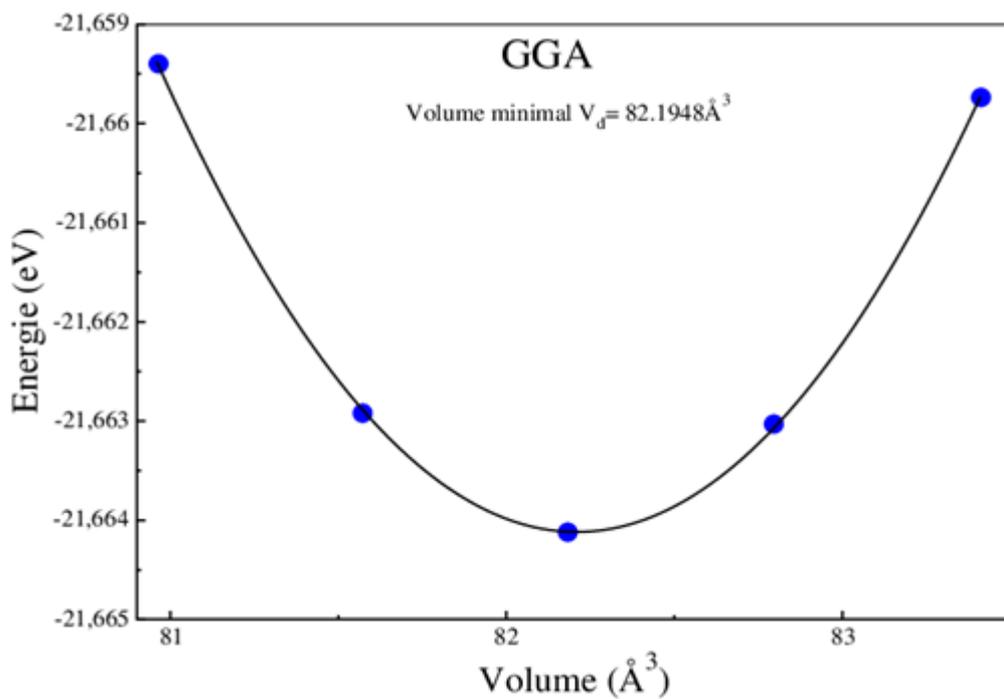


Figure 3.5: Variation de l'énergie E en fonction du volume V pour l'approximation GGA

Etape 2 : Calcul du volume V_0 de la maille de l'état fondamental, du module de compression B_0 et de sa dérivée B'_0

Dans cette étape, calculera le volume V_0 de la maille de l'état fondamental, du module de compression B_0 et de sa dérivée B'_0 par rapport à la pression . Pour cela, on choisit quelques volumes autour du volume de départ V_d , calculé dans l'étape 1, pour les approximations LDA et GGA. On relaxe les paramètres de maille a et c ainsi que les positions des atomes et on calcule à chaque fois l'énergie minimale de l'état fondamental pour chaque volume fixé. On trace courbes de l'énergie minimale pour chaque volume fixé, en fonction de ce volume. On ajuste la courbe à l'équation d'état de Murnaghan [2]:

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] \quad (3.1)$$

E : l'énergie minimale pour le volume fixé.

V : le volume fixé de la maille.

E_0 : l'énergie minimale correspondant à l'état fondamental.

V_0 : le volume de la maille à l'état fondamental.

B_0 : le module de compression défini par :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (3.2)$$

Sachant que la pression P :

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V} \quad (3.3)$$

D'où :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.4)$$

B'_0 : la dérivée première du module de compression par rapport à la pression définie par:

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (3.5)$$

Les deux courbes obtenues pour les deux approximations LDA et GGA sont représentées dans les figures 3.6 et 3.7. L'équation (3.1) nous permet de calculer le volume V_0 de l'état fondamental, le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.1 et comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux.

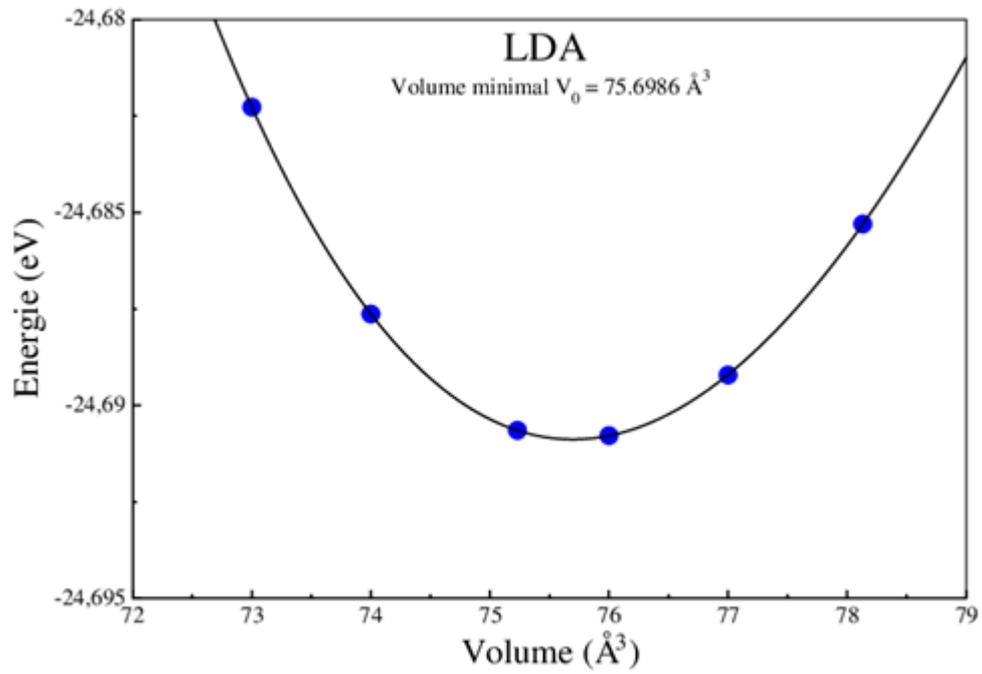


Figure 3.6: Courbe de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation LDA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.

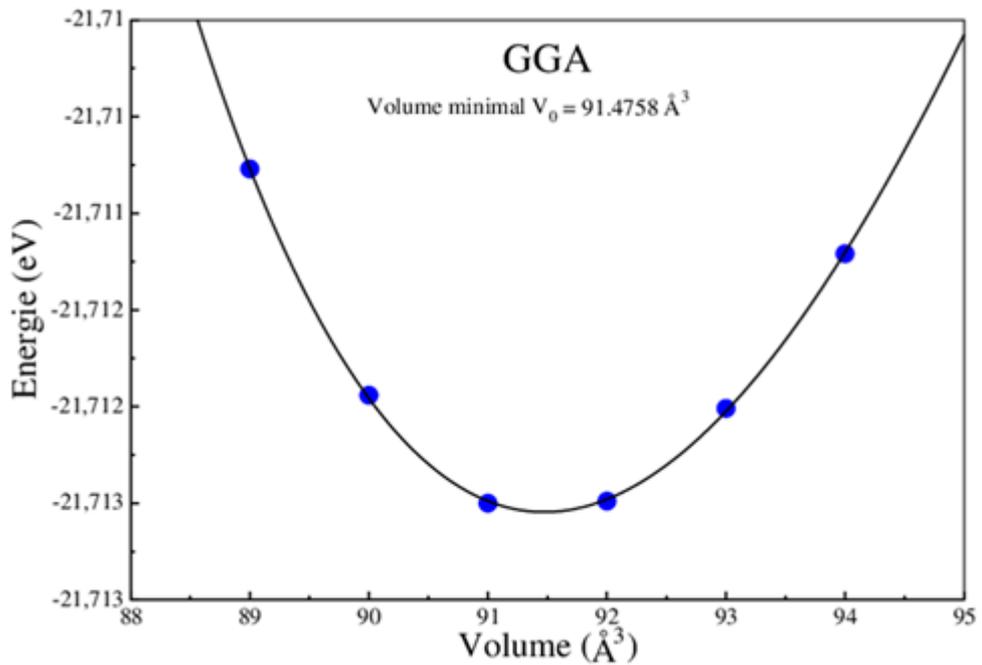


Figure 3.7: Courbe d'énergie en fonction du volume dans l'approximation GGA ajustée à l'équation d'état de Murnaghan.

Tableau 3.1: Paramètres de maille a et c , paramètre interne u , volume V_0 de l'état fondamental, distance $d_{(Pb-O)}$ de la liaison Pb-O, le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 .

Les paramètres	LDA (nos résultats)	LDA (autre résultats)	GGA (nos résultats)	GGA (autre résultats)	Paramètre expérimental
a (Å)	3.948	3.956 ¹ 3.953 ² 3.947 ³	4.053	4.055 ³ 4.06 ⁴	3.99 ⁵ 3.975 ⁶ 3.979 ⁷
c (Å)	4.856	4.874 ¹ 4.988 ² 4.887 ³	5.566	5.677 ³ 5.39 ⁴	5.01 ⁵ 5.023 ⁶ 5.011 ⁷
u	0.2421	0.2403 ⁴	0.2128		0.24 ⁵
d_{Pb-O} (Å)	2.297	2.285 ¹ 2.30 ³	2.348	2.35 ³ 2.35 ⁴	2.31 ⁶
V_0 (Å ³)	75.6967	76.2740 ¹ 77.94 ² 76.1336 ³	91.4734	93.3470 ³ 88.8466 ⁴	79.7597 ⁵ 79.3665 ⁶ 79.3363 ⁷
B_0 (GPa)	25.3313	24.3 ² 23 ³	7.2073	5.4 ³	24.8 ⁷ 23.1 ⁸
B'_0	9.1460		16.7157	16 ³	7.0 ⁸

¹Ref.[3]

²Ref.[4]

³Ref.[5]

⁴Ref.[6]

⁵Ref.[1]

⁶Ref.[7]

⁷Ref.[8]

⁸Ref.[9]

Comparé au volume expérimental de la référence [1], le volume V_0 est sous-estimé de 5.09% dans l'approximation LDA et surestimé de 14.68% dans l'approximation GGA.

On remarque aussi que nos valeurs de V_0 sont en concordance avec les valeurs théoriques de la LDA et la GGA de la littérature.

La LDA a tendance à sous-estimer le volume V_0 car elle surestime les interactions d'attractions entre les atomes de Pb et O ainsi que entre les couches de PbO [5].

Par contre, la GGA surestime le volume V_0 car elle sous-estime ces interactions d'attractions [5].

Le module de compression B_0 calculé par la GGA est inférieur à celui calculé par la LDA. La LDA donne le meilleur résultat comparé aux valeurs expérimentales alors que le résultat de la GGA est nettement inférieur à ses valeurs expérimentales.

Notre résultat de B'_0 de la LDA est comparable à la valeur expérimentale. Pour la GGA, B'_0 est très supérieure à la valeur expérimentale mais en concordance avec la valeur théorique de la référence [3].

Etape 3 : Calcul des paramètres de la maille a , c et u

Dans cette dernière étape, on fixe le volume à la valeur V_0 obtenue dans la 2^{ème} étape pour la LDA et la GGA. On varie les paramètres de maille a et c et on relaxe les positions atomiques, tout en laissant le volume fixé à V_0 . Les résultats de calcul des paramètres a , c et u correspondant à l'état fondamental du volume fixé sont listés dans le tableau 3.1 et comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques.

Dans le tableau, on a aussi reporté le paramètre interne u ainsi que la distance de la liaison entre l'atome de Pb et l'atome O $d_{(Pb-O)}$ calculée par la LDA et la GGA. Nous remarquons, en premier, que nos résultats structurales sont en concordance avec les résultats théorique obtenus par la LDA et la GGA de la littérature. En comparaisons avec les valeurs expérimentales de la référence [1]:

- Les résultats de la LDA pour a et c sont sous-estimés à 1.05% et 3.07% respectivement, u est légèrement supérieur à la valeur expérimentale, $d_{(Pb-O)}$ est sous-estimé de 0.56%.
- Pour la GGA, les valeurs de a et c sont surestimés à 1.57% et 11.09% respectivement, u est inférieure à la valeur expérimentale alors que la distance $d_{(Pb-O)}$ est surestimée de 1.64%.

Comme on l'a mentionné précédemment, la GGA a tendance à surestimer les paramètres de maille à cause de sa sous-estimation des interactions d'attractions entre les atomes de Pb et O ainsi qu'entre les couches de PbO.

La surestimation du volume de 14.68% est due essentiellement à la surestimation de son paramètre c de 11.09%. Cette surestimation est due à la négligence de l'interaction d'attraction de van der Waals (vdW) responsable de la liaison entre les couches de PbO [10]. Pour améliorer donc les résultats de la GGA, on refait les calculs des étapes deux et trois en ajoutant la correction de vdW [11].

L'étape 2 nous permet de calculer le nouveau volume fondamental V_0 en ajustant la courbe obtenue présentée dans la figure 3.8 selon l'équation de Murnaghan.

On obtient le résultat: $V_0 = 83.5141 \text{ \AA}^3$ qui est nettement meilleur que le résultat de la GGA. Comparé aux valeurs expérimentales, la surestimation du volume diminue jusqu'à 4.7%.

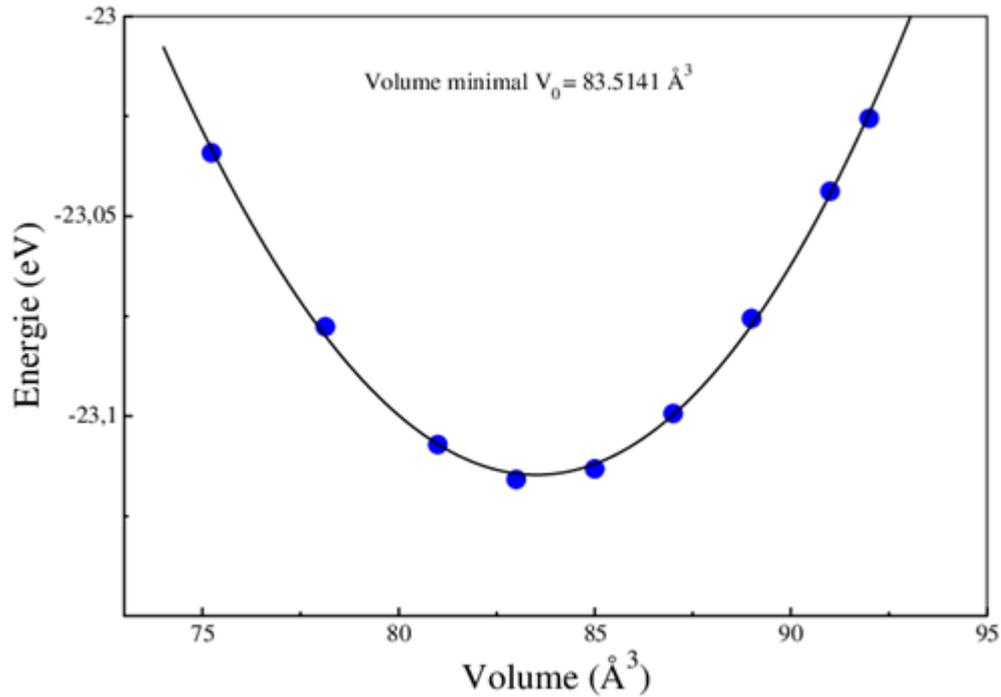


Figure 3.8: Variation de l'énergie E en fonction du volume V dans l'approximation GGA en ajoutant l'interaction de van-der Waals.

On refait aussi le calcul de l'étape 3 en fixant le volume V_0 , ce qui permet de trouver $a = 4.0368 \text{ \AA}$ et $c = 5.1249 \text{ \AA}$ qui se sont nettement améliorés avec des pourcentages de surestimation de 1.17 % et 2.29 % pour a et c respectivement comparés aux résultats expérimentaux.

Dans le tableau 3.2, on a reporté nos nouvelles valeurs de a et c avec des valeurs théoriques calculés en utilisant la même correction de vdW. Nos résultats sont en concordance avec ces valeurs.

Tableau 3.2: paramètre de maille a , c de la GGA avec les corrections de van der Waals.

Les Paramètres de maille	Notre résultat (GGA+vdW)	D'autres résultats (GGA+vdW)
$a(\text{Å})$	4.0368	4.05 ²
$c(\text{Å})$	5.1249	5.023 ¹ 5.12 ²
$d_{Pb-O}(\text{Å})$	2.33	2.35 ²

¹Ref. [12]

²Ref. [13]

3.4 Calcul de l'énergie de cohésion

L'énergie de cohésion E_c est la différence entre l'énergie totale du matériau (par paire cation-anion), et celui de ses atomes libres. Nous avons pris par convention cette énergie positive, c'est-à-dire :

$$E_c(PbO) = |E_{tot}(PbO) - [E_{atome\ libre}(Pb) + E_{atome\ libre}(O)]| \quad (3.6)$$

Les résultats du calcul de l'énergie de cohésion sont reportés dans le tableau 3.3 et sont comparés avec les résultats théoriques de la littérature.

Tableau 3.3: Énergie de cohésion du α -PbO calculée par la LDA et la GGA comparée avec les résultats théoriques.

	LDA (no résultat)	Autre valeurs théoriques LDA	GGA (nos résultats)	Autre valeurs théoriques GGA
Valeur de l'énergie de cohésion (eV/atome)	5.217	5.2 ¹	4.382	4.4 ¹

¹Ref. [5].

On remarque que nos résultats pour l'énergie de cohésion calculés par la LDA et la GGA concordent bien avec les résultats théoriques de la littérature.

L'énergie de cohésion calculée par la GGA est inférieure à celle calculée par la LDA cela revient à la surestimation de l'interaction d'attraction par la LDA comparée à celle de la GGA.

REFERENCE DE CHAPITRE 3

- [1] R. G. Dickinson et J. B. Friauf, *Jour. Amer. Chem. Soc.* **46(11)**, (1924) 2457.
- [2] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, (1944) 244.
- [3] G. W. Watson et S. C. Parker, *J. Phys. Chem.* **103**, (1999) 1258.
- [4] J.-M. Raulot, G. Baldinozzi, R. Seshadri et P. Cortona, *Solid State Sci.* **4**, (2002) 467.
- [5] O. Rubel et A. Potvin, *AIP Conference Proceedings.* **1368**, (2011) 85.
- [6] A. Walsh et G. W. Watson, *J. Solid State Chem.* **178**, (2005) 1422.
- [7] W.B. White, F. Dachille et R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, (1961) 170.
- [8] D. M. Adams, A. G. Christy, J. Haines et S. M. Clark, *Phys. Rev.* **46**, (1992) 11358.
- [9] H. Giefers et F. Porsch, *Physica B: Condensed Matter.* **400**, (2007) 53.
- [10] G. Trinquier et R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **88**, (1984) 6696.
- [11] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, (2006) 1787.
- [12] P. Kumar, J. Liu, P. Ranjan, Y. Hu, S. S. Yamijala, S. K. Pati, J. Irudayaraj, G. J. Cheng, *Small* . **14**, (2018) 1703346.
- [13] A. Bakhtatou, F. Ersan, *PCCP.* **21**, (2019) 3868.

CHAPITRE 4

LES PROPRIETES ELECTRONIQUES

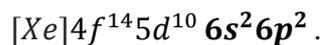
4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à calculer les propriétés électroniques de l'oxyde de plomb α -PbO dans sa phase tétragonale. Ces calculs se porteront sur sa structure de bandes (BND), sa densité totale d'énergie (TDOS) et ses densités d'état partiales (PDOS) des orbitales électroniques des électrons de valence des atomes de plomb et d'oxygène, dans les approximations LDA et GGA .

Les paramètres structuraux utilisés dans ce calcul sont ceux calculés dans le chapitre précédent :

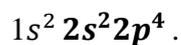
- pour la LDA : $a = 3.948 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1.2299$ et $u = 0.2421$.
- pour la GGA : $a = 4.0368 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1.2695$ et $u = 0.2270$.

Le numéro atomique du plomb est 82, sa configuration électronique est :



Ses électrons de valence sont au nombre de quatre et correspondent aux orbitales **6s** et **6p**.

Le numéro atomique de l'oxygène est 8, sa configuration électronique est :



Ses électrons de valence sont au nombre de six et correspondent aux orbitales **2s** et **2p**.

Le motif de la maille primitive de α -PbO comporte 2 atomes de plomb et 2 atomes d'oxygène, on aura donc 20 électrons de valence pour chaque maille.

Pour notre calcul, on a utilisé une énergie de coupure de l'ordre de 650 eV. Pour les calculs des bandes d'énergies et des densités totales et partielles, on a choisi un large nombre $24 \times 24 \times 20$ de points k. L'interaction spin-orbite n'a pas été prise en compte.

4.2 Bandes d'énergie

Les bandes d'énergie ont été calculées suivant les principales directions Δ ; Y ; Σ ; A ; U ; T et V de la première zone de Brillouin de la maille tétragonale primitive représentée dans la figure 4.1 [1]:

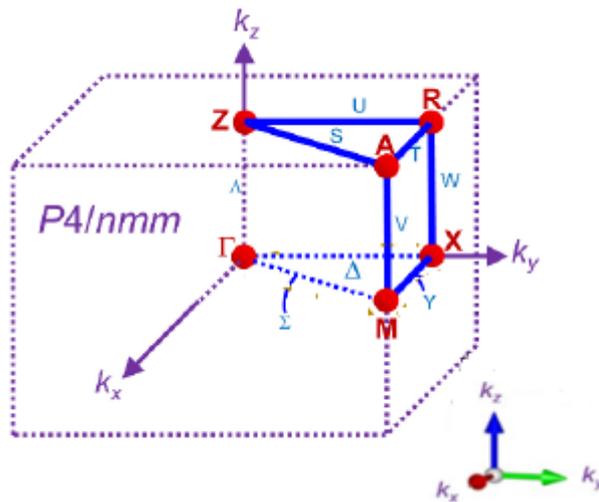


Figure 4.1: Première zone de Brillouin de la maille tétragonale primitive.

Les résultats de calcul des bandes d'énergies pour la LDA et la GGA sont schématisés dans les figures 4.2 et 4.3 respectivement.

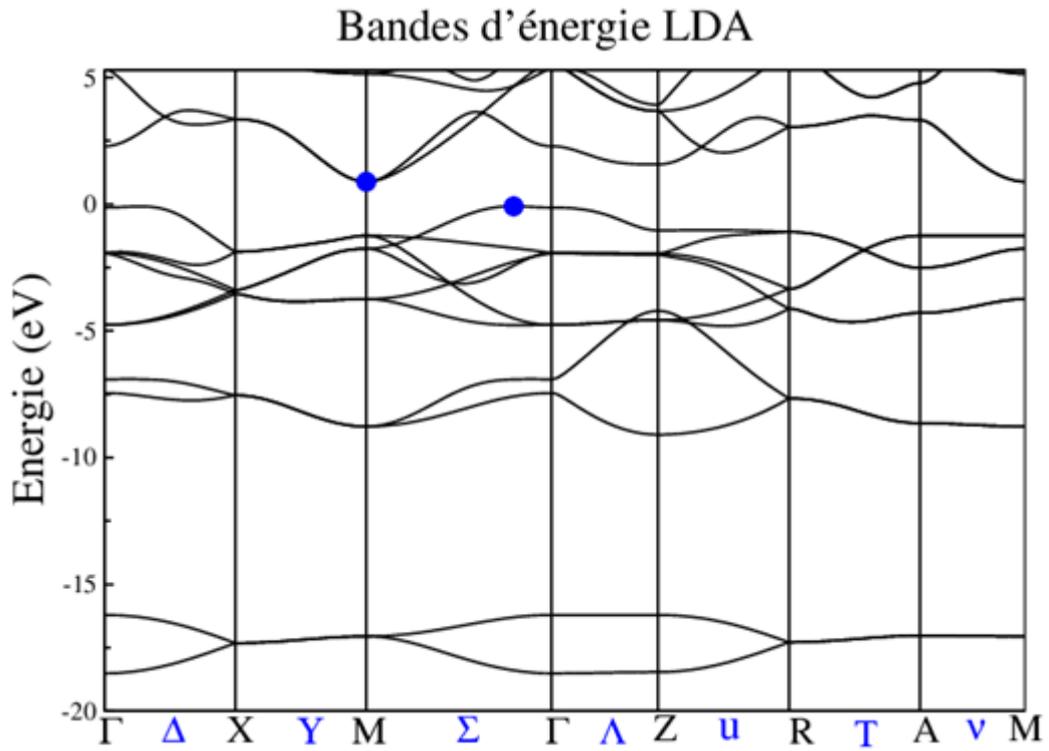


Figure 4.2: Structures de bandes d'énergie de PbO calculées par la LDA.

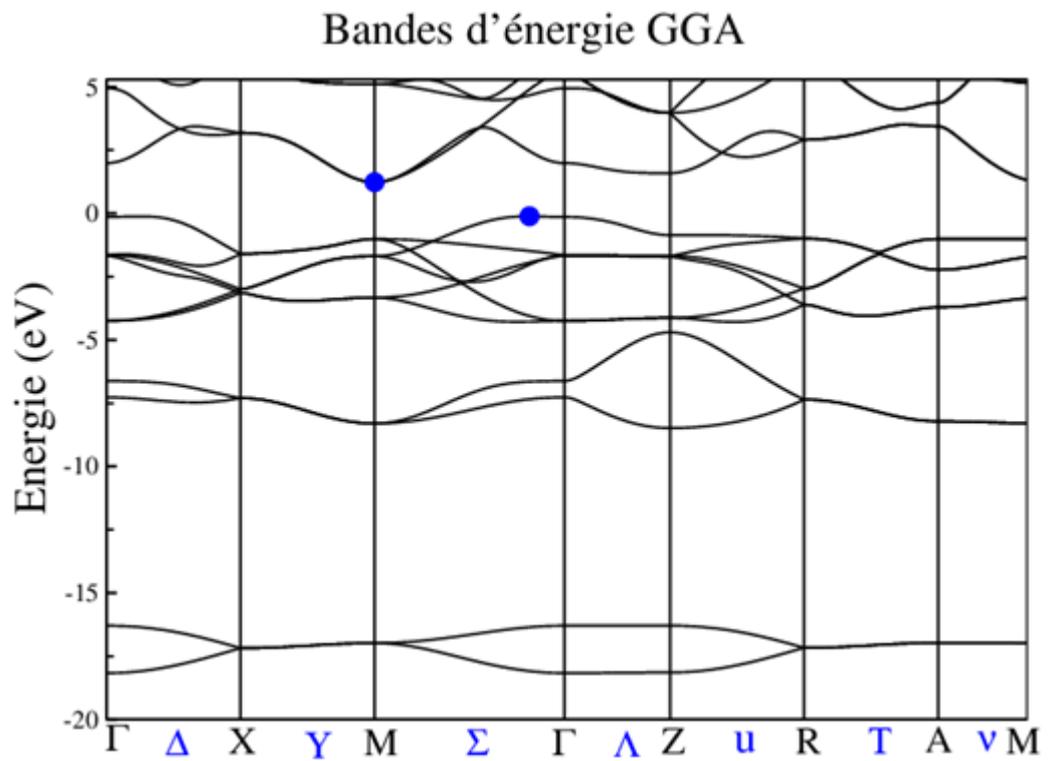


Figure 4.3: Structures de bandes d'énergie de PbO calculées par la GGA.

Nous remarquons que la BND calculée par la LDA est presque similaire à celle calculée par la GGA pour les deux bandes de valence et de conduction.

Le haut de la bande de valence (HBV) se trouve, dans la direction Σ près du point Γ pour la LDA et la GGA. Le bas de la bande de conduction se trouve au point M .

α -PbO est donc un semi-conducteur à gap indirect. Ce gap indirect est de 0.969 eV pour la LDA et de 1.346 eV pour la GGA.

Dans le tableau 4.1, on a comparé nos résultats du gap indirect avec les résultats théoriques et expérimentaux qui ont aussi confirmé le caractère indirect du gap de ce matériau.

Tableau 4.1: Gaps indirects de la phase tétragonale α -PbO.

	LDA (notre résultat)	LDA (autre résultat)	GGA (notre résultat)	GGA (autre résultat)	Résultats expérimentaux
Gap (eV)	0.969	1 ¹	1.346	1.36 ²	1.9 ^{3,4,5} , 1.95 ^{3,4,5}
	¹ Ref[2]	² Ref[3]	³ Ref[4]	⁴ Ref[5]	⁵ Ref[6]

On remarque que nos gaps sont en concordances avec les résultats théoriques obtenus pour les mêmes approximations (LDA et GGA) mais ils sont inférieurs aux gaps expérimentaux. La GGA donne le meilleur résultat comparé à la LDA.

Cette tendance bien connue de la LDA et de la GGA à sous-estimer le gap est causée par la limitation de ces deux approximations à décrire la bande interdite [5, 6].

On a aussi calculé les gaps de transition directe du haut de la valence au bas de la bande de conduction aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.2. On remarque que le gap minimal de transition directe est de 2.127 eV au point M pour la LDA. Pour la GGA, il est de 2.127 eV et se situe au point Γ en concordance avec de récent résultat expérimental et théoriques [1, 2, 7, 8].

Tableau 4.2: Gaps directs calculés aux points de haute symétrie.

	$\Gamma_v - \Gamma_c$	$X_v - X_c$	$M_v - M_c$	$Z_v - Z_c$	$R_v - R_c$	$A_v - A_c$
LDA (eV)	2.418	5.235	2.127	2.606	4.148	4.564
GGA (eV)	2.127	4.779	2.243	2.452	3.903	4.452

4.3 Densité d'état totale

Dans les figures 4.4 et 4.5 , on a représenté la densité totale des états électroniques de α -PbO calculée par la LDA et la GGA.

L'allure des deux courbes est similaire. On remarque que la bande de valence BV est composée de trois sous-bandes: BV_1 la plus haute sous-bande de valence, puis une sous-bande intermédiaire BV_2 et une profonde sous-bande BV_3 . Les largeurs de BV , BV_1 , BV_2 et BV_3 ainsi que la largeur de la plus basse bande de conduction BC sont reportées dans le tableau 4.3.

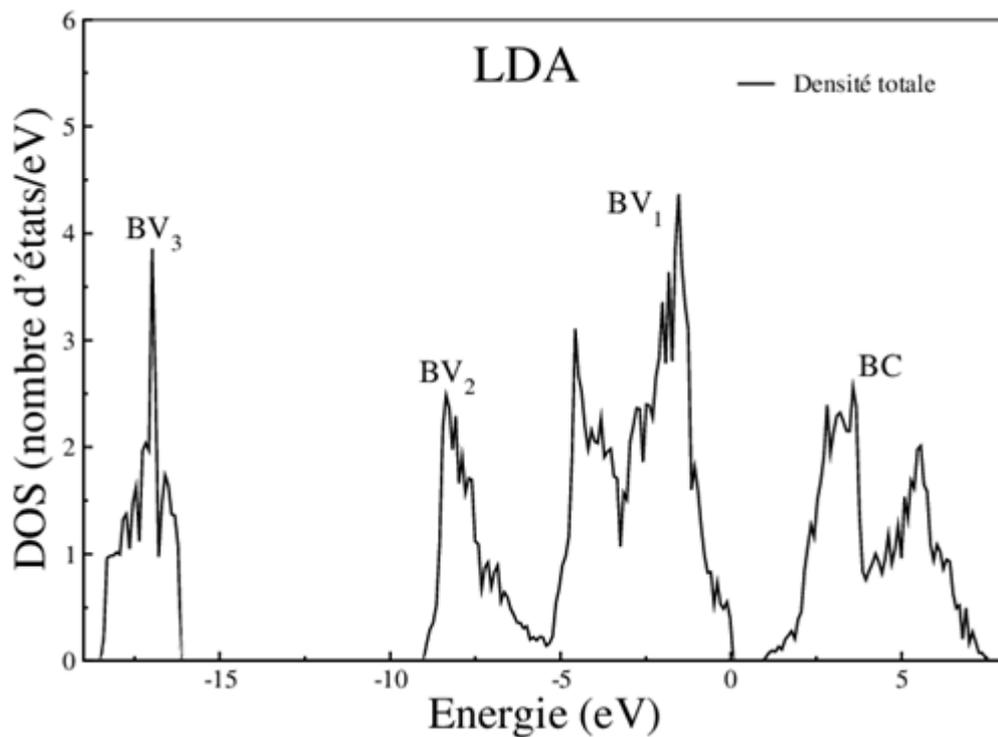


Figure 4.4: Densité d'état totale calculée par la LDA.

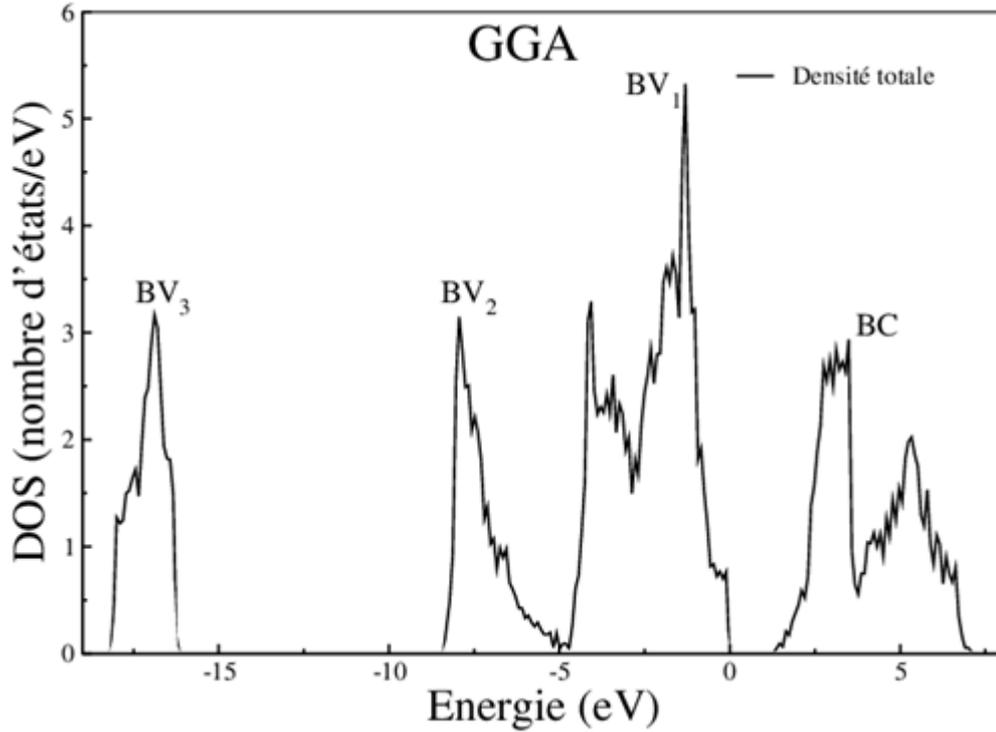


Figure 4.5: Densité d'état totale calculée par la GGA.

Tableau 4.3: Largeurs de la bande de valence BV , des sous bandes de valence BV_1 , BV_2 , BV_3 et de la basse bande de conduction BC calculées par la LDA et la GGA.

	BV (eV)	BV_1 (eV)	BV_2 (eV)	BV_3 (eV)	BC (eV)
LDA	18.57	5.32	3.72	2.36	6.46
GGA	18.14	5.00	3.35	2.03	5.72

On remarque que les largeurs de ces bandes calculées par la LDA sont plus larges comparées à celles de la GGA. La largeur de la sous-bande BV_1 est plus large que BV_2 et BV_3 .

Pour la LDA et la GGA, on distingue deux distincts pics EV_1 et EV_2 dans BV_1 . Un proéminent pic EV_3 se trouvant dans BV_2 et un autre pic EV_4 dans BV_3 .

Les positions énergétiques de ces pics pour la LDA et la GGA sont représentées dans le tableau 4.4. On remarque que les positions des pics de la LDA sont inférieures énergiquement aux pics correspondants de la GGA. La densité électronique de ces pics calculés par la GGA pour chaque énergie est plus importante que celle calculée par la LDA.

Tableau 4.4: Positions énergétiques des principaux pics présents dans les sous-bandes BV_1 , BV_2 et BV_3 .

	EV_1	EV_2	EV_3	EV_4
LDA	-1.50592	-4.53477	-8.29586	-16.9830
GGA	-1.27294	-4.03551	-7.89645	-16.8499

4.4 Densités d'état partielles

Pour connaître les états énergétiques des électrons de valences composant les sous-bandes de valence et la sous-bande de conduction, on a calculé les densités d'état partielles des électrons de valence du plomb et de l'oxygène. Les résultats de calcul sont représentés dans les figures 4.6a. et 4.7a.

On constate que la sous bande BV_1 est dominée essentiellement par les états O-2p qui sont hybridés avec les états Pb-6p. Les états Pb-6s fournissent une petite contribution dans cette sous bande. Cette contribution majeure des états O-2p provient de la configuration électronique de l'oxygène dans laquelle l'orbitale 2p est presque entièrement occupée comparé à l'orbitale 6p du plomb.

La sous bande BV_2 est dominée par les états Pb-6s hybridés avec les états O-2p. Les états O-2s se situent dans la sous bande BV_3 avec une légère contribution des états 6s et 6p du plomb.

La sous bande la plus basse de la bande de conduction provient principalement des états Pb-6p hybridés avec les états O-2p et les états Pb-6s.

Pour plus d'investigations sur les états électroniques gouvernant le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, on a calculé dans les figures 4.6b, 4.6c, 4.7b et 4.7c la contribution détaillée des états O-2s, O-2p_x, O-2p_y, O-2p_z, Pb-6s, Pb-6p_x, Pb-6p_y et Pb-6p_z dans les bandes de valence et de conduction dans les approximations LDA et GGA.

On remarque que les états O-2p_z représentent la contribution électronique majoritaire des états du haut de la bande de valence alors que les états Pb-6p_x sont les états électroniques majoritaires du bas de la bande de conduction.

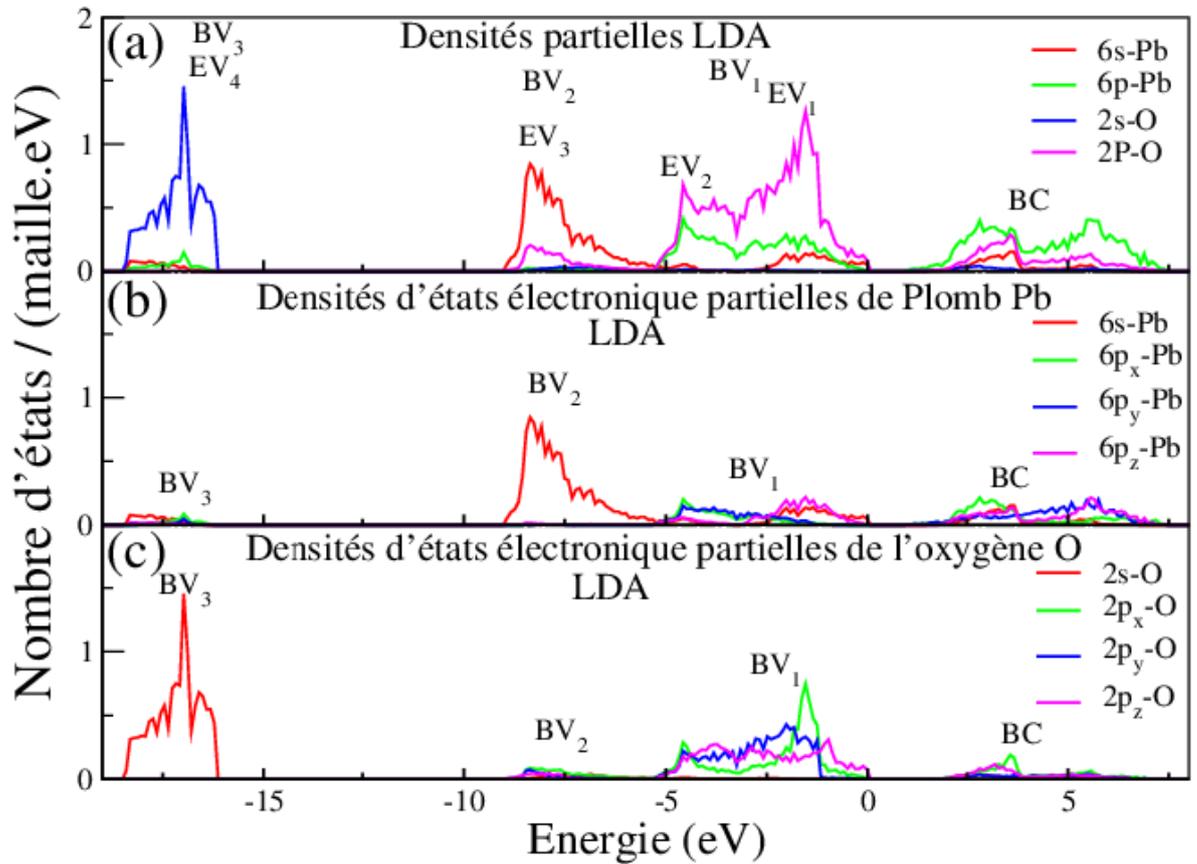


Figure 4.6 : Densités partielles calculées par la LDA.

- (a) Densités partielles des états 6s-Pb, 6p-Pb, 2s-O et 2p-O.
- (b) Contribution des états O-2s, O-2p_x, O-2p_y, O-2p_z dans les bandes de valence et de conduction
- (c) contribution des états Pb-6s, Pb-6p_x, Pb-6p_y et Pb-6p_z dans les bandes de valence et de conduction.

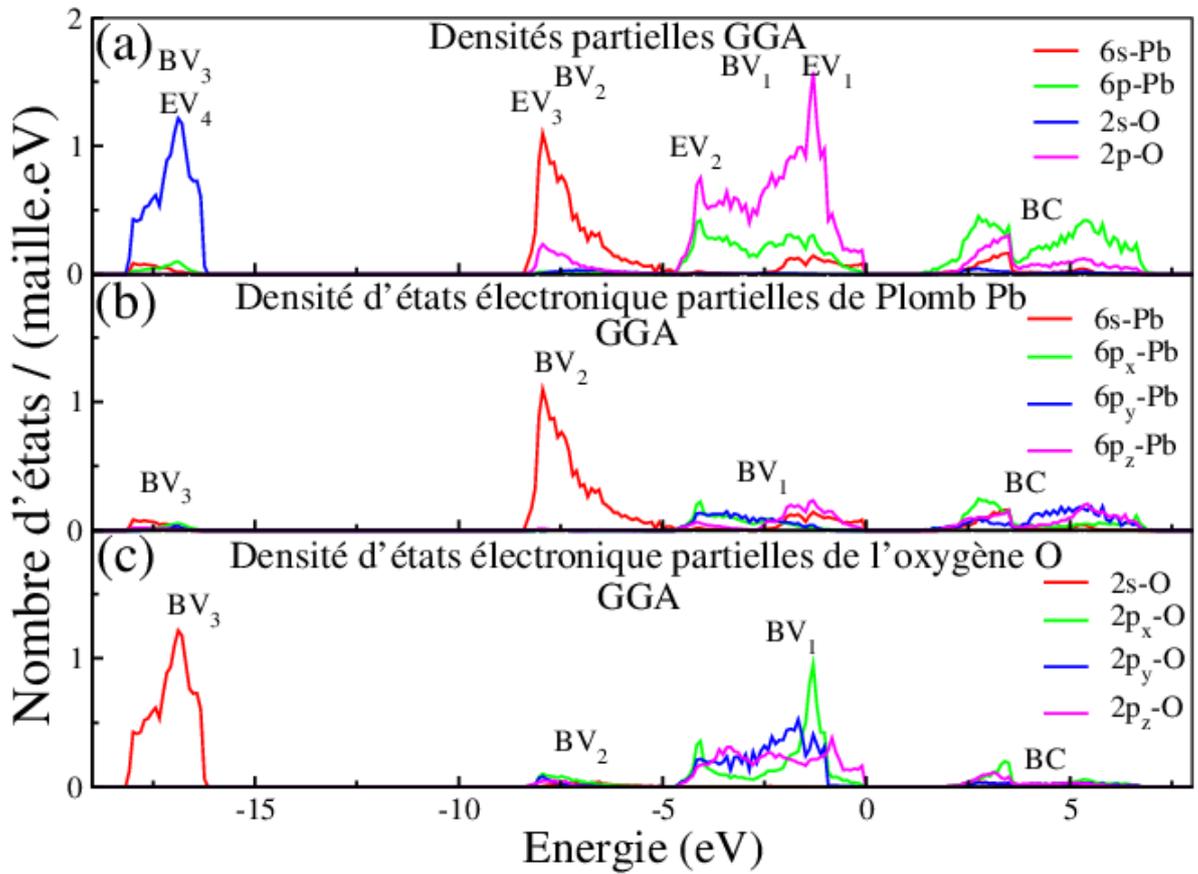


Figure 4.7 : Densités partielles calculées par la GGA

(a) Densités partielles des états 6s-Pb, 6p-Pb, 2s-O et 2p-O.

(b) Contribution des états O-2s, O-2p_x, O-2p_y, O-2p_z. dans les bandes de valence et de conduction

(c) contribution des états Pb-6s, Pb-6p_x, Pb-6p_y et Pb-6p_z dans les bandes de valence et de conduction.

REFERENCE DU CHAPITRE 4

- [1] Y. Kurniawan, S. Muhammadiyah, R. Widita et Y. Darma, *Materials Research Express*. **6**, (2019) 055908.
- [2] G. W. Watson et S. C. Parker, *J. Phys. Chem.* **103**, (1999) 1258.
- [3] A. Bakhtatou et F. Ersan, *PCCP*. **21**, (2019) 3868.
- [4] R. C. Keezer, D. L. Bowman et J. H. Becker, *Appl. Phys.* **39**, (1968) 2062.
- [5] B. Thangaraju et P. Kaliannan, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, (2000) 542.
- [6] H. J. Terpstra, R. A. de Groot et C. Haas, *Phys. Rev B*. **52**, (1995) 11690.
- [7] I. N. Yakovkin et P.A. Dowben, *Surface Review and Letters*. **14**, (2007) 481.
- [8] J. P. Perdew, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, (1985) 497.
- [9] P. Kumar, J. Liu, P. Ranjan, Y. Hu, S. S. Yamijala, S. K. Pati, J. Irudayaraj et Gary J. Cheng, *Small*. **14**, (2018) 1703346.
- [10] S. Das, G. Shi, N. Sanders et E. Kioupakis, *Chem. Mater.* **30**, (2018) 7124.

CHAPITRE 5
LES PROPRIETES OPTIQUES

5.1 Introduction

Ce dernier chapitre sera consacré au calcul des propriétés optiques de l'oxyde de plomb. Les propriétés optiques concernent l'étude de l'interaction d'un matériau avec une onde électromagnétique de fréquence ν . Quand on éclaire un cristal avec un faisceau lumineux d'ondes électromagnétiques de fréquence ν et d'intensité incidente I_0 (figure 5.1), lors de sa traversée du matériau une partie I_t de ce faisceau sera transmise, une autre partie I_r sera réfléchiée sur les bords de ce matériau et le reste I_a sera absorbé.

On définit alors:

- la transmittance $T = \frac{I_t}{I_0}$ (5.1)

- la reflectance $R = \frac{I_r}{I_0}$ (5.2)

- l'absorbance $A = \frac{I_a}{I_0}$ (5.3)

Pour calculer ces grandeurs optiques, on doit calculer la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \tag{5.4}$$

$\epsilon(\omega)$ représente la réponse optique d'un matériau à une radiation électromagnétique de fréquence ν [1, 2]. On s'est basé uniquement sur le calcul de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$. L'importance de $\epsilon_2(\omega)$ réside sur le fait que toutes les grandeurs et les constantes optiques peuvent être calculé à partir de $\epsilon_2(\omega)$. On détermine $\epsilon_2(\omega)$ à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre la fonction d'onde de l'état occupé et de l'état inoccupé suivant des règles de sélection bien définies [3] :

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3\mathbf{k} \sum_{n,n'} | \langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle |^2 f(\mathbf{kn}) \times (1 - f(\mathbf{kn}')) \delta(E_{\mathbf{kn}} - E_{\mathbf{kn}'} - \hbar\omega) \tag{5.5}$$

ω est la fréquence de l'onde incidente, $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, $|\mathbf{kn}\rangle$ est la fonction d'onde du cristal, \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.

Du calcul de $\varepsilon_2(\omega)$, on calcule la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig [4,5]:

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

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

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

Le calcul de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous permet de calculer les propriétés optiques du matériau [6-8]:

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

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

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

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

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

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c} \quad (5.10)$$

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

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)} \quad (5.11)$$

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

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

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

$$A(\omega) = 1 - \exp(-\alpha(\omega) \cdot \omega \cdot \Delta z) \quad (5.13)$$

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

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

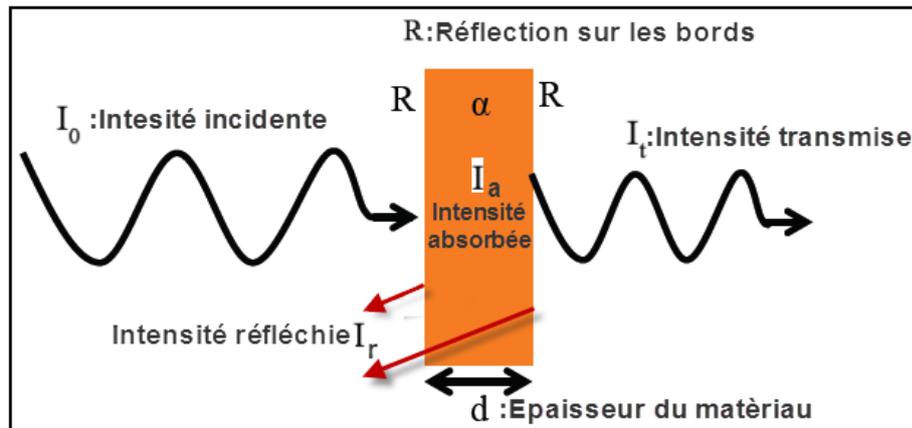


Figure 5.1: Transmission, reflection et absorption d'un faisceau lumineux pénétrant dans un matériau d'épaisseur d .

5.2 Calcul de $\epsilon_2(\omega)$

Pour le calcul de $\epsilon_2(\omega)$ dans les deux approximations LDA et GGA, on a choisi le même nombre $24 \times 24 \times 20$ de points k que pour le calcul de bandes, la même énergie de coupure 650 eV.

A cause de sa structure tétragonale et donc de l'asymétrie selon l'axe x et l'axe z , on a calculé, dans l'intervalle d'énergie de 0 à 20 eV, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_{2\perp}$ pour une onde électromagnétique de champ électrique \vec{E} perpendiculaire à l'axe c (\vec{E}_{\perp}) et $\epsilon_{2//}$ pour un champs parallèle à l'axe c ($\vec{E}_{//}$). Les résultats des calculs de $\epsilon_{2\perp}$ et $\epsilon_{2//}$ dans les approximations LDA et GGA sont représentés dans la figure 5.2.

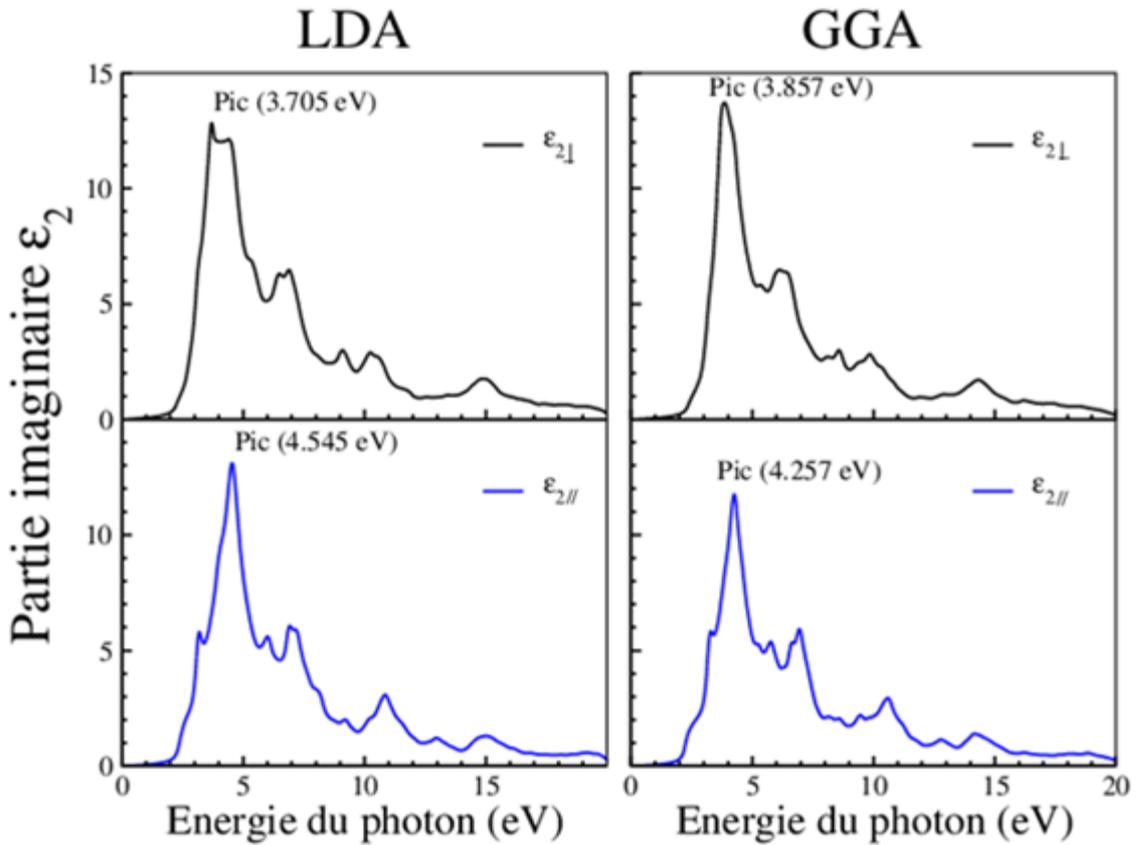


Figure 5.2: Courbes de la partie imaginaire $\epsilon_{2\perp}$ et $\epsilon_{2//}$ calculées dans les approximations LDA et GGA.

L'allure des courbes et l'intensité des pics de $\epsilon_{2\perp}$ et $\epsilon_{2//}$ sont presque similaires avec un léger décalage vers les hautes énergies de la courbe de $\epsilon_{2//}$ par rapport à celle de $\epsilon_{2\perp}$ pour chaque approximation. Pour la LDA, un pic prononcé se situe à 3.705 eV pour $\epsilon_{2\perp}$ et décalé à 4.545 eV pour $\epsilon_{2//}$. Pour la GGA, le principal pic se situe à 3.857 eV pour $\epsilon_{2\perp}$ et à 4.257 eV pour $\epsilon_{2//}$ avec une intensité inférieure de 15% par rapport à celle de $\epsilon_{2\perp}$. Cette différence dans les positions et l'intensité des pics des courbes de $\epsilon_{2\perp}$ et $\epsilon_{2//}$ confirme l'anisotropie, des propriétés optiques de la phase tétragonale.

5.3 Calcul du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

La spectroscopie d'absorption se base sur la mesure du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ d'un matériau en fonction de l'énergie des photons incidents [9]. Au cours du processus d'absorption, l'énergie des photons incidents est transférée au semi-conducteur. L'énergie du photon permet d'exciter l'électron d'un bas niveau énergétique vers un haut niveau énergétique. Si l'énergie du photon est inférieure au gap du

matériau, la lumière ne sera pas absorbée; au lieu de cela elle sera transmise à travers ce matériau. Si l'énergie des photons est supérieure au gap, l'électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, créant une paire électron-trou, il y a alors le phénomène d'absorption.

Le calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_{2\perp}$ et $\varepsilon_{2//}$ nous permet de calculer le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en utilisant l'équation (5.10). Les courbes de $\alpha(\omega)$ pour $\varepsilon_{2\perp}$ et $\varepsilon_{2//}$ calculées par la LDA et la GGA sont représentés dans la figure (5.3). Le bord d'absorption optique se situe autour de 2 eV pour les quatre courbes. Le bord d'absorption optique correspond au gap direct $E_{g,dir}$ qui représente la plus basse énergie d'excitation d'un électron du haut de la valence vers le bas de la bande de conduction à travers une transition directe permise d'un même point k du réseau réciproque. Se basant sur les calculs des propriétés électroniques du chapitre 4 (tableau 4.4 et figures 4.6 et 4.7), le bord d'absorption optique observé dans les graphes de la LDA sera attribué à la transition direct $M_v - M_c$ d'énergie 2.127 eV et correspond à la transition des électrons des états de valence 6s-Pb vers les états de conduction 6p-Pb. Pour la GGA, ce bord d'absorption sera attribué à la transition directe $\Gamma_v - \Gamma_c$ d'énergie 2.127 eV.

On remarque que le coefficient d'absorption de α -PbO est très élevé, supérieure à $7.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans l'intervalle d'énergie [4.2 eV, 20 eV] ce qui le rend un bon absorbeur des rayonnements ultra-violets.

Pour la LDA, le spectre d'absorption présente 4 pics principaux à 4.72eV, 7.25eV, 10.79eV et 15.33eV pour la polarisation perpendiculaire et 4 pics à 4.77 eV, 7.35 eV, 11.04 eV et 15.33 eV pour la polarisation parallèle. De même, pour la GGA, quatre pics se situent à 4.35 eV, 6.72 eV, 10.41 eV et 14.71 eV pour la polarisation perpendiculaire et 4 pics à 4.45 eV, 7.18 eV, 10.77 eV et 14.81 eV pour la polarisation parallèle. Ces pice se situent respctivement dans les domaines des rayonnement du spectre ultraviolet. Ces 4 pics principaux observés seront attribuées aux transitions directes permises des électrons des états des sous-bandes BV_1 et BV_2 vers la basse bande de conduction BC .

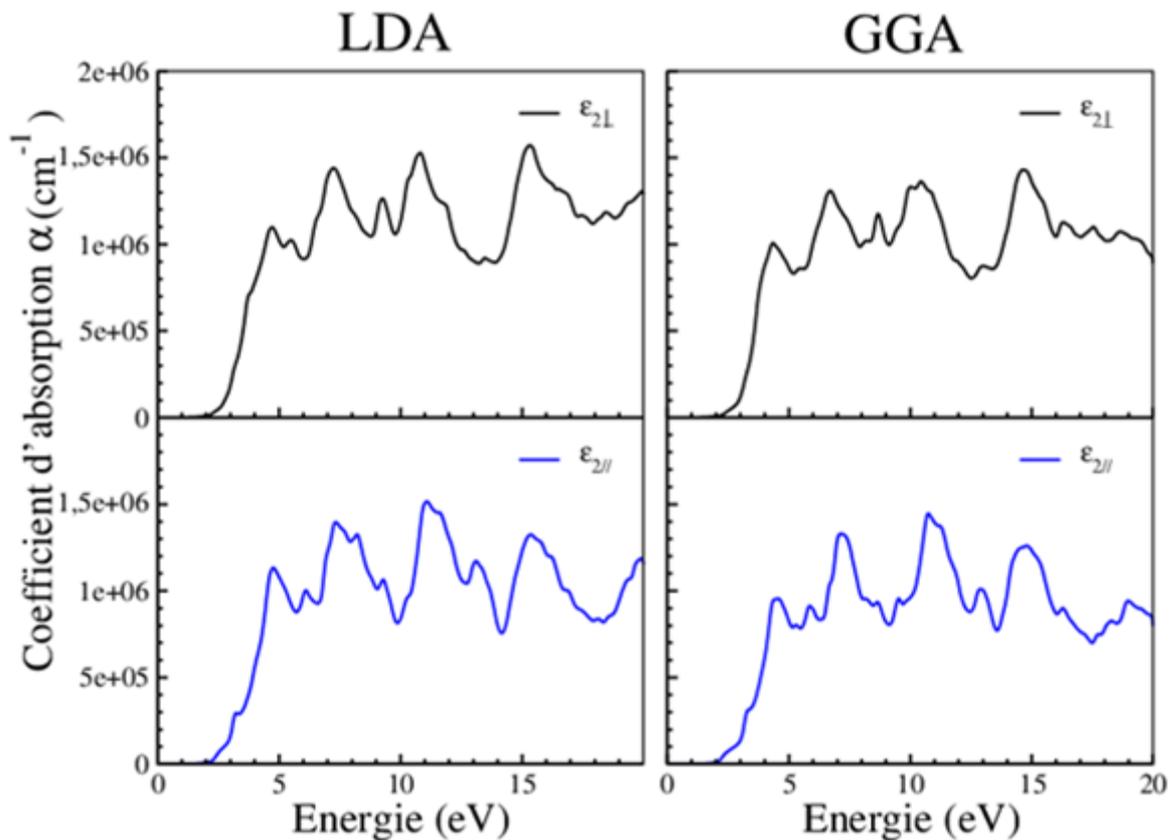


Figure 5.3: Spectre d'absorption optique calculé par la LDA et la GGA pour les polarisations perpendiculaire et parallèle à l'axe.

5.4 Calcul de l'absorbance $A(\omega)$

Pour tester si notre matériau est un bon absorbeur du flux solaire et peut ainsi être un matériau efficace pour fabriquer des cellules solaires, on a calculé l'absorbance de α -PbO pour deux films d'épaisseurs 50 Å et 100 Å. L'absorbance a été calculée à partir de l'équation (5.13), dans les approximations LDA et GGA, pour les ondes incidentes polarisées perpendiculairement et parallèlement à l'axe. Les quatre courbes obtenues de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde λ (en nanomètres nm), pour des valeurs variant de 240 nm à 750 nm, sont représentées dans la figure 5.4. Avec ces quatre courbes, on a tracé le flux du spectre solaire AM1.5G, indiqué en jaune, et recueilli du site Web de NREL52 [11]. Le flux représente le nombre de photons solaire par mètre carré, par seconde et par nanomètre en fonction de la longueur d'onde du spectre solaire. L'intervalle de ce flux solaire débute à 280 nm à des intensités spectrales très faibles mais s'accroît à partir de 310 nm.

La première remarque qu'on peut déduire de ces graphes est que l'absorbance pour un film de 100 Å est plus importante que celle de 50 Å.

La deuxième remarque à constater est que l'absorbance calculée chevauche avec la région du spectre solaire principalement dans la région [310 nm; 600 nm]. Pour l'intervalle [280 nm; 309 nm] elle est minimale à cause de l'intensité spectrale solaire très faible. Pour l'intervalle de longueur d'onde supérieure à 600 nm, c'est le coefficient d'absorption de l'oxyde qui est très faible.

Pour la LDA, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} = 263 \text{ nm}$ où elle atteint 41% et 66% d'absorption du flux solaire pour les films 50 Å et 100 Å respectivement. Pour la GGA, $\lambda_{max} = 286 \text{ nm}$ où elle atteint 39% et 63% d'absorption du flux solaire pour les films 50 Å et 100 Å respectivement.

Le chevauchement devient significatif à partir de 310 nm où on remarque une anisotropie dans l'absorption suivant les deux différentes directions de polarisation.

Pour la LDA, dans la direction perpendiculaire à \mathbf{c} l'absorbance, à 310 nm, est de 32% et 54% pour les deux films 50 et 100 respectivement. Dans la direction de polarisation parallèle, elle est de 24% et 43% pour les deux films 50 et 100 respectivement.

Pour la GGA, dans la direction perpendiculaire à \mathbf{c} l'absorbance, à 310 nm, est de 35% et 58% pour les deux films 50 et 100 respectivement. Dans la direction de polarisation parallèle, elle est de 26% et 45% pour les deux films 50 et 100 respectivement.

Ce pourcentage d'absorption va diminuer jusqu'à s'annuler à partir de 600 nm.

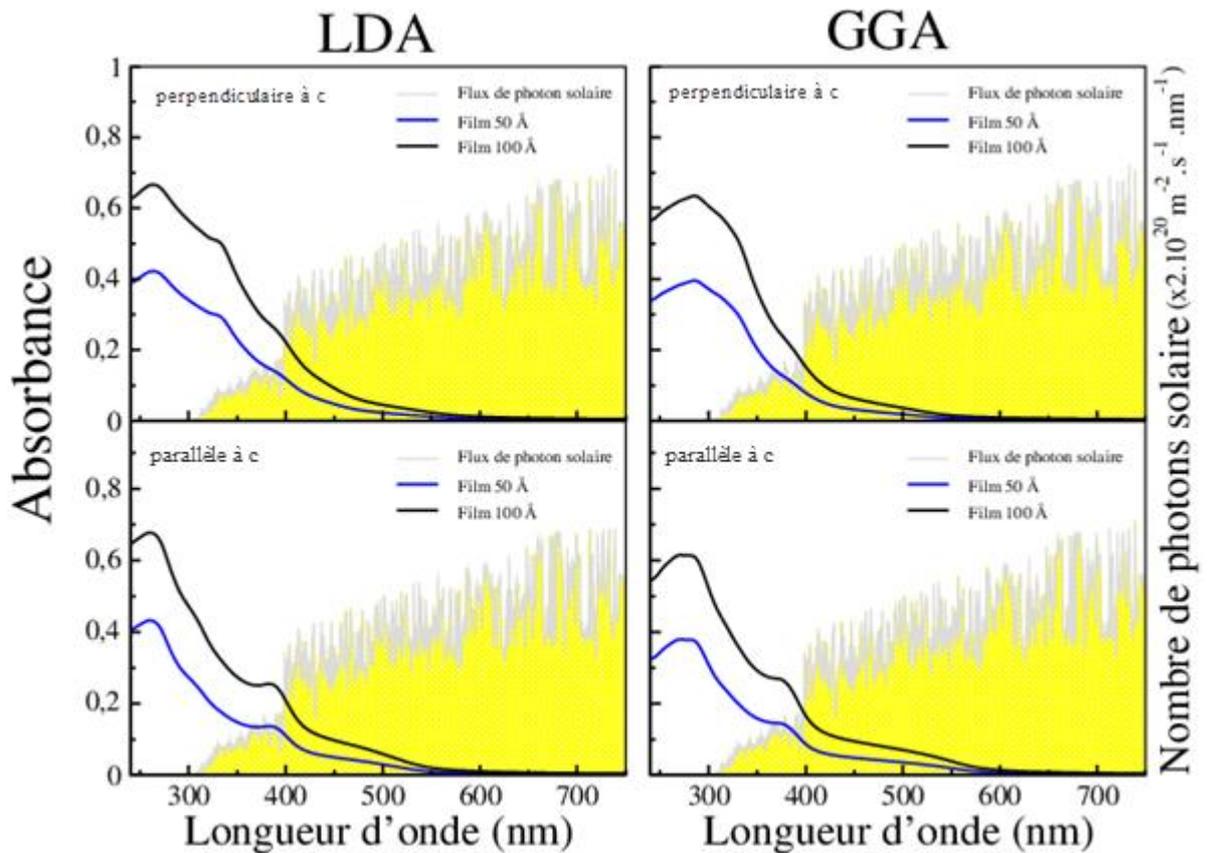


Figure 5.4: Absorbance calculée par la LDA et la GGA calculées dans les directions de polarisation perpendiculaire et parallèle. Les photons du flux du spectre solaire AM1.5G [11] sont présentés en jaune.

Le chevauchement des courbes d'absorption avec le flux solaire impliquera l'effet photovoltaïque, c'est à dire l'arrachage des électrons de notre matériau par les photons du flux solaire. Ceci engendrera un courant électrique qui sera utilisé dans la production de l'électricité. Par conséquent, notre matériau est donc un bon candidat pour les cellules photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques les plus communes sont constituées de semi-conducteurs essentiellement à base de silicium. Dans la figure 5.5, on a comparé la courbe d'absorbance d'un film d'oxyde de plomb d'épaisseur de 100 Å , calculée dans la direction de polarisation perpendiculaire, avec la courbe d'absorbance d'un film de silicium de la même épaisseur [12] dans le champs de longueurs d'ondes du flux solaire. Pour une longueur d'onde inférieure à 385 nm l'absorbance du silicium est supérieure à celle de l'oxyde de plomb. Pour le spectre de longueur d'onde supérieure à 385 nm (spectre visible), l'absorbance de α -PbO est meilleur que celle du Si. L'absorbance du silicium s'annule à 550 nm alors que celle du α -PbO s'annule à environ

600 nm. Ce qui aura pour conséquence que le photo-courant engendré par l'absorption du α -PbO sera du même ordre de grandeur que celui engendré par l'absorption du silicium. Ce qui confirme une fois de plus que le α -PbO est un bon matériau qui pourra concurrencer le silicium dans la fabrication des panneaux solaires.

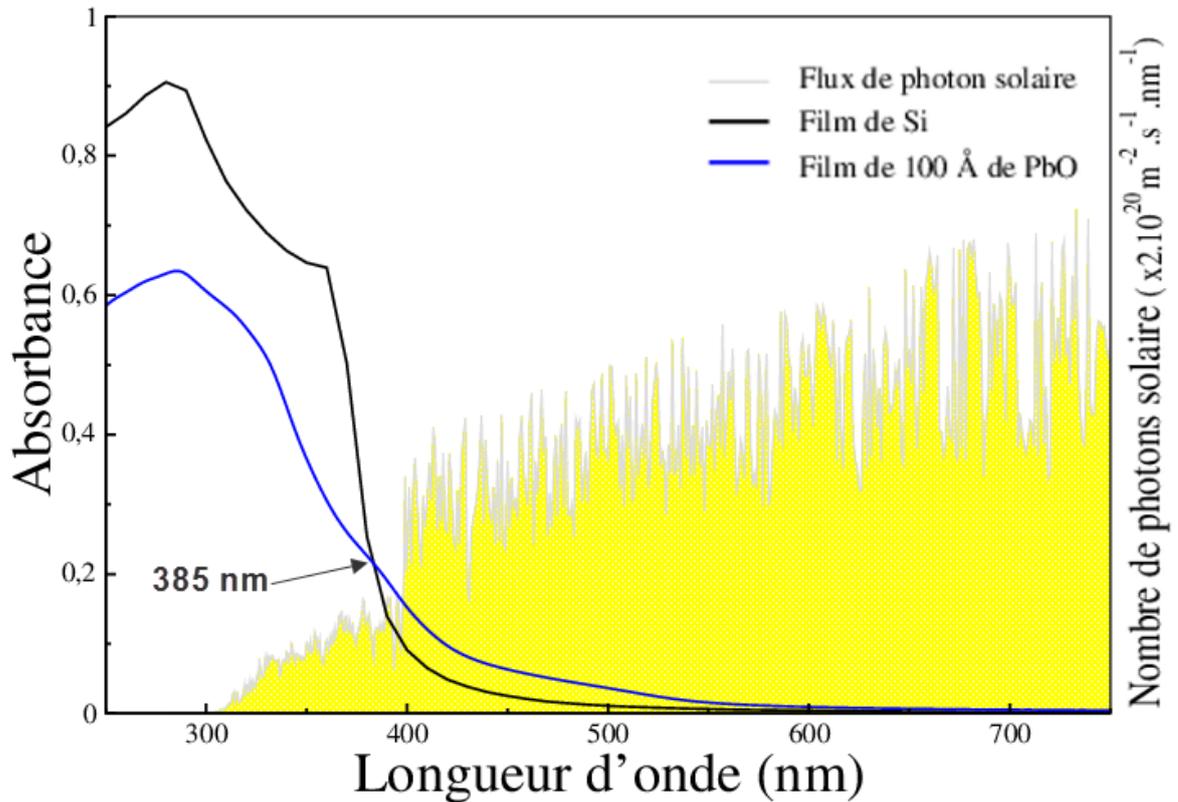


Figure 5.5: Comparaison entre l'absorbance de deux films de α -PbO et du silicium d'épaisseur de 100 Å dans l'intervalle des longueurs d'onde du spectre solaire. La courbe des photons du flux du spectre solaire AM1.5G [11] est présentée en jaune.

REFERENCES DU CHAPITRE 5

- [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] H.A. Kramers, *Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como.* **2**, (1927) 545.
- [5] R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, (1926) 547.
- [6] M.F. Li, *Physics of Semiconductor*, Science Press, Beijing, (1991).
- [7] R.C. Fang, *Solid Spectroscopy*, Chinese Science Technology University Press, Hefei (2003).
- [8] Y. Zhang et W.M. Shen, *Basic of Solid Electronics*, Zhe Jiang University Press, Hangzhou, (2005).
- [9] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, London, England: Butterworths Scientific Publications (1991).
- [10] E. L. Ford, Growth and Characterization of alpha-PbO for Room Temperature Radiation Detection, *UC Berkeley ProQuest* (2014).
- [11] solar spectra, NREL, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, (2019).
- [12] M. A. Green et M. J. Keevers_ *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* **3**, (1995) 189.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons présenté nos résultats de calcul sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de plomb dans sa phase tétragonale (α -PbO) en utilisant la méthode PAW et du pseudo-potentiel basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentées dans le code VASP. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans l'approximation de la densité locale (LDA) et dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les investigations sur les propriétés structurales de α -PbO se sont portées sur le calcul des paramètres de sa maille primitive, de son module de compression et de sa dérivée et de l'énergie de cohésion.

Les résultats obtenus pour les deux approximations LDA et GGA concordent bien avec les résultats théoriques de la littérature. Les valeurs calculées par la LDA du volume de la maille primitive V_0 , des paramètres de réseau a et c sont très proches des valeurs expérimentales, mais ils sont sous-estimés de 5.09 %, 1.05% et 3.07 % respectivement. Pour la GGA, ces valeurs sont surestimées de 14.68 %, 1.57% et 11.09 %. On remarque que la grande surestimation du volume par la GGA est due essentiellement à la surestimation de son paramètre c à cause de la négligence de l'interaction d'attraction de van der Waals entre les couches du α -PbO dans la direction \vec{c} . En ajoutant cette interaction dans l'approximation GGA et en refaisant les calculs, les résultats s'améliorent à 4.7%, 1.17 % et 2.29 % pour V_0 , a et c respectivement. Ce sont ces paramètres de maille qu'on a utilisé pour calculer les propriétés électroniques et optiques de la GGA.

Le module de compression calculé par la LDA est comparable aux valeurs expérimentales, celui calculé par la GGA est très inférieur à ces valeurs.

Le résultat obtenue pour la dérivée du module de compression dans l'approximation LDA est comparable à la valeur expérimentale, pour la GGA il est très inférieure à cette valeur expérimentale.

L'étude de la structure électronique de α -PbO a comporté le calcul des bandes d'énergies, de la densité totale des états électroniques et des densités partielles des états électronique.

Le calcul des bandes d'énergies a révélé que ce matériau est un semi-conducteur à gap indirect. La valeur de ce gap est de 0.969 eV calculé par la LDA et de 1.346 eV calculé par la GGA. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théorique utilisant les mêmes approximations.

Comparés avec les gaps expérimentaux (1.9 eV ou 1.95 eV), ils sont sous-estimés surtout par la LDA. Cette défaillance de la valeur du gap est reconnue pour les approximations basées sur la DFT.

Le calcul de la densité totale d'état nous a permis de montrer que les états des électrons de valence se subdivisent en trois régions distinctes. Le calcul des densités d'états partielles nous a permis de connaitre les contributions des différentes orbitales des états partiels des électrons de valence des atomes de plomb et d'oxygène dans ces trois régions ainsi que dans la bande la plus basse de la bande de conduction. Ce qui nous a permis de déterminer les différentes hybridations de ces orbitales au niveau de chaque sous-bande en particulier dans la plus haute bande de valence proche du niveau de Fermi et dans la région la plus basse de la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi.

Pour les propriétés optiques, on a calculé la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_{2\perp}$ pour une onde électromagnétique de champ électrique \vec{E} perpendiculaire à l'axe c (\vec{E}_{\perp}) et $\epsilon_{2//}$ pour un champ parallèle à l'axe c ($\vec{E}_{//}$) dans l'intervalle d'énergie [0 eV, 20 eV]. Les courbes des résultats obtenus de $\epsilon_{2\perp}$ et $\epsilon_{2//}$ ont présenté une différence, dans l'intensité et les positions des pics confirmant l'anisotropie des propriétés optiques de la phase tétragonale dans ces deux différentes directions de polarisation. On a aussi calculé le coefficient d'absorption (α) dans ces deux directions de polarisation où le seuil d'absorption optique débute autour de 2 eV correspondant au gap d'énergie direct ($M_V - M_C$) pour la LDA et ($\Gamma_C - \Gamma_V$) pour la GGA.

L'absorption devient très importante dans l'intervalle d'énergie [4.2 eV, 20 eV], ce qui permet de prédire le α -PbO comme un bon absorbeur des rayonnements ultraviolets.

Pour tester si notre matériau est un bon absorbeur du flux solaire, on a calculé l'absorbance de α -PbO dans les deux directions de polarisation pour deux films d'épaisseurs 50 Å et 100 Å. Les courbes obtenues sont comparées au flux du spectre solaire AM1.5G ou on a remarqué qu'il y a chevauchement des courbes avec ce spectre dans l'intervalle [310 nm; 600 nm]. Dans cet intervalle l'absorption est maximale pour la LDA à 310 nm où elle atteint 32% et 54% pour les deux films 50 Å et 100 Å respectivement dans la direction de polarisation perpendiculaire à c . Elle est de 24% et 43% dans la direction de polarisation parallèle. Pour la GGA à 310 nm elle est de 35% et 58% pour les deux films 50 et 100 respectivement dans la direction perpendiculaire à c . Elle atteint 26% et 45% pour ces deux films dans la direction de polarisation parallèle.

Ce chevauchement des courbes d'absorption avec le flux solaire implique que notre matériau est un bon candidat pour la fabrication des cellules photovoltaïques des panneaux solaires. Pour vérifier cela, on a comparé la courbe d'absorbance d'un film d'oxyde de plomb d'épaisseur de 100 Å, calculée dans la direction de polarisation perpendiculaire, avec la courbe d'absorbance d'un film de silicium de même épaisseur dans le spectre du flux solaire. Notre choix s'est porté sur le silicium car c'est l'élément de base dans les cellules photovoltaïques utilisées dans la fabrication des panneaux solaires. On remarque qu'à partir de 385 nm (spectre visible), l'absorbance de α -PbO est meilleur que celle du Si. L'absorbance du silicium s'annule à 550 nm alors que celle du α -PbO s'annule à environ 600 nm. Ce qui confirme que le α -PbO est un bon matériau photovoltaïque qui pourra concurrencer le silicium dans la fabrication des panneaux solaires.