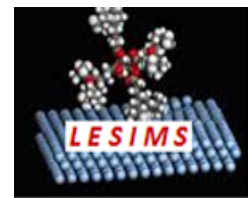




الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide

(LESIMS)

*Thèse*

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

Domaine : Science de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : *Matière condensée et nanomatériaux*

**Etude de différentes propriétés (Structurales, électroniques, optiques et magnétiques) des nanoribbons**

*Présentée par*

**GHERBI Khouloud**

Directeur de thèse : **KADRI Med-Tahar** Prof. Univ. BADJI Mokhtar – Annaba

Co-Directeur de thèse : **BELKHIR Hafid** Prof. Univ. BADJI Mokhtar – Annaba

**Devant le jury :**

Présidente : **TRIKI Houria** Prof. Univ. BADJI Mokhtar - Annaba

Examineurs : **DRABLIA Samia** Prof. Univ. BADJI Mokhtar - Annaba

**YANDJAH Louardi** Prof. Univ. M.C. Messâadia - Souk Ahras

Membre invité : **LABIDI Malika** M.C.A. ENSTI - Annaba

**Année 2024 - 2025**

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie,  
que je dédie :*

*A ma mère, la lumière de mes yeux.*

*A mon père, ma vie.*

*A ma famille, mes chères sœurs et mon cher frère sans  
oublie ses adorables enfants.*

*A mes amies, amies de l'esprit.*

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*اهداء من أرض الشهداء الى أرض الفداء.. غزوة الطامدة*

*" Si tu veux tu peux "*

**G. KHOULOUD**

## Remerciements

*Avant tout, Toute ma gratitude va à **ALLAH** mon dieu qui est toujours présent avec moi dans chaque étape de mon existence de la vie, qu'elle soit facile ou difficile et qui me donne la volonté, la santé et la puissance.*

*Après Je veux **me** remercier pour être restée forte et pleine d'espoir durant toutes ces années de recherche.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse Monsieur **Mohamed Tahar KADRI** et mon co-encadreur Monsieur **Hafid BELKHIR**, Professeurs à l'université Badji Mokhtar, Annaba, qui m'ont proposé ce sujet de recherche, dirigés et suivis ce travail. Je les remercie infiniment pour leurs aides efficaces, leurs critiques précieuses, leurs grandes patiences et leurs disponibilités totales durant toute la période de réalisation de cette thèse, et m'a poussé à atteindre cet objectif académique.*

*J'adresse un vif remerciement à Madame **Houria TRIKI** Professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'elle trouve ici l'expression de mes profonds respects.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Louardi YANDJAH** Professeur à l'université de M.C. Messâadia, Souk Ahras et Madame **Samia DRABLIA** Professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba d'avoir acceptés d'examiner mon travail et de m'honorer par leurs présences parmi les membres de jury, aussi je remercie chaleureusement Madame **Malika LABIDI** Maître de*

*conférences A à ESTI -Annaba d'avoir accepté de prendre part au membre invitée de cette thèse.*

*Un grand remerciement à toute l'équipe du laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS), mes collègues, et toute la famille du département du Physique qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation.*

*Et je suis profondément reconnaissante au Directeur de laboratoire Monsieur **Hafid BELKHIR** Professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba et l'ingénieure de laboratoire (LESIMS) **Hamida BESSAKLIA**, Madame **Fatene BOUDOUKHA**, et **Dr. Mohammed Lamine BOUCHARREB**, pour leurs soutiens humains et leurs encouragements.*

*Et je n'oublie pas de remercier infiniment Monsieur **Kamel ZANAT** Professeur à l'université de 08 MAI 1945 de Guelma de m'avoir appris à utiliser le code **VASP**, et Monsieur **Ameur Loufichi** chercheur à l'université de science et la technologie "King Abdoullah" -Saudi Arabia pour ses conseils riches d'enseignements.*

*Mes remerciements au fond du cœur et les plus sincères à toutes mes chères amies pour leur aide précieuse qui m'ont apportée, pour leur soutien moral et leurs présences continue à côté de moi.*

*Aussi les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement et à la réussite de ce travail.*

## ملخص

تستكشف هذه الدراسة من خلال حسابات المبادئ الأساسية (DFT)، الخصائص البنيوية و الالكترونية و البصرية للشرائط النانومترية للجرمانيوم (GeNR) ذات النهايات X، و التي تتميز بحواف ذات نوعين: على شكل أريكة (7-AGeNR) و متعرجة (5-ZGeNR). توضح النتائج كيف أن وظيفة تحديد حواف هذه الشرائط بذرات الهيدروجين و الهالوجينات (I, Br, Cl, F, H) تؤثر بشكل كبير على خصائها.

من حيث الخصائص البنيوية نلاحظ أن طول الرابطة (Ge-Ge=2,44 Å) و ارتفاع التمرج ( $\Delta = 0,69\text{Å}$ ) يتأثر بحجم الذرات المحددة للنهايات X، حيث تؤدي ذرات الهالوجينات الأكبر حجماً الى زيادة طول الرابطة مع تغيير ملاحظ في ( $\Delta$ ). أما بخصوص الخصائص الالكترونية، تظهر الدراسة أن تحديد النهايات للشرائط النانومترية يحدث فجوة حيث يظهر 7-AGeNR-F أكبر فجوة تبلغ 0,60 eV مقابل 7-AGeNR-I 0,37 eV.

نقدم رؤى جديدة حول الخصائص البصرية لكلا الأشرطة النانومترية 7-AGeNR و 5-ZGeNR، و تظهر تبايناً ملحوظاً (anisotropy). تم حساب كل من دوال العزل (Dielectric functions)، أطيف الامتصاص (Absorption) و الانعكاسية (Reflectivity)، حيث تشير هذه الخصائص القابلة للتعديل الى إمكانية تطبيق أنابيب الجرمانيوم النانومترية (GeNR) في الأجهزة البصرية و الالكترونية (optoelectronic devices)، بما في ذلك كاشفات الأشعة تحت الحمراء (IR)، و مستشعرات الأشعة فوق البنفسجية (UV) و الأنظمة الكهروضوئية (Photovoltaic systems).

## *Abstract*

We investigate the structural, vibrational, electronic, and optical properties of two dimensional germanene 2D Ge and germanene nanoribbons N-GeNRs-X, using first-principles calculations We explored the two types of edge: armchair 7-AGeNR and zigzag 5-ZGeNR without and with passivation of the edges with the hydrogen (H) and the halogens (F, Cl, Br, and I).

Structurally, the size of the terminating atoms significantly affects the Ge-Ge bond length ( $\text{Ge-Ge}=2,44 \text{ \AA}$ ) and the ribbon's buckling ( $\Delta=0,69\text{\AA}$ ), with larger halogens increasing this bond length. Regarding electronic properties, edge termination creates an electronic band gap, with 7-AGeNR-F exhibiting the highest gap at 0.60 eV, compared to 0.37 eV for 7-AGeNR-I.

Finally, the study reveals a pronounced anisotropy in the optical properties of both 7-AGeNR and 5-ZGeNR, including dielectric functions, absorption spectra, and reflectivity. The ability to modulate these properties suggests that GeNRs could be highly valuable in optoelectronic devices such as IR detectors, UV sensors, and photovoltaic systems.

## *Résumé*

Cette étude utilise la densité fonctionnelle (DFT) pour explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques de nanorubans de germanène (GeNR). Nos travaux se concentrent sur des GeNR avec des bords en fauteuil (7-AGeNR) et en zigzag (5-ZGeNR), dont les terminaisons sont modifiées par de l'hydrogène et des halogènes (I, Br, Cl, F et H).

Sur le plan structural, la taille des atomes de terminaison affecte la longueur de la liaison (Ge-Ge=2,44 Å) et l'ondulation du ruban ( $\Delta=0,69\text{Å}$ ), les halogènes plus gros augmentant cette longueur. Concernant les propriétés électroniques, la terminaison des bords crée un gap électronique, le 7-AGeNR-F ayant le gap le plus élevé à 0,60 eV, contre 0,37 eV pour le 7-AGeNR-I.

Enfin, l'étude révèle une anisotropie marquée des propriétés optiques du 7-AGeNR et du 5-ZGeNR, avec de fonctions diélectriques, de spectres d'absorption et de réflectivité. La capacité à moduler ces propriétés suggère que les GeNR pourraient être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques tels que les détecteurs IR, les capteurs UV et les systèmes photovoltaïques.

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I : Généralités sur les matériaux étudiés

I.1. Historique .....	5
I.1.a. Le graphène .....	5
I.1.b. Le silicène.....	6
I.1.c. Le germanène .....	7
I.2. Les applications.....	9
I.3. Germanène (2D) et germanène nanorubans (1D) .....	11
I.3.1. Structure géométrique .....	11
I.3.1.a. Germanium .....	11
I.3.1.b. Germanène à 2D .....	11
I.3.1.c. Germanène nanorubans (1D) .....	13
I.3.2. Les propriétés physiques .....	14
I.3.2.A. L'hybridation .....	14
I.3.2.B. Conducteurs, isolants et semiconducteurs .....	15
I.3.2.C. Cône de Dirac .....	18
<i>Références</i> .....	19

## Chapitre II : Méthodes de calcul

<i>IIA. La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)</i> .....	22
IIA.1. Introduction.....	23
IIA.2. Equation de Schrödinger.....	23
IIA.3. Les Approximations principales .....	24
IIA.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer .....	24

IIA.3.2. Approximation de Hartree et Hartree-Fock : .....	25
IIA.3.3. Approximation de Thomas-Fermi .....	26
IIA.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	27
IIA.4.1. Principe .....	27
IIA.4.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	28
IIA.4.3. Equations de Kohn et Sham .....	28
IIA.4.4. Potentielle d'échange et de corrélation .....	29
a. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	30
b. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	31
c. L'approximation PBE-GGA .....	31
IIA.4.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham .....	32
<b>Références .....</b>	<b>34</b>
<b>IIB. La méthode des Ondes Planes Pseudo-Potentiels (PW-PP).....</b>	<b>35</b>
IIB.1. Introduction .....	36
IIB.2. Représentation on ondes planes .....	36
IIB.2.1. Théorème de Bloch .....	36
IIB.2.2. Développement sur une base d'ondes planes .....	38
IIB.2.3. Energie de coupure .....	39
IIB.3.1.2. Construction et schématisation d'un pseudo-potentiel .....	41
IIB.3.2. Types de pseudo-potentiels .....	43
IIB.3.2.1. Pseudo-potentiels à norme conservée (NCPs).....	43
IIB.3.2.2. Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservée.....	44
IIB.3.2.3. Les pseudo-potentiels -ultra soft- de Vanderbilt .....	46
IIB.3.2.4. Le formalisme PAW .....	47
IIB.4. Outils de calculs .....	47
IIB.4.1. Le code VASP .....	47
IIB.4.2. Les fichiers principaux du code VASP .....	48
<b>Références .....</b>	<b>50</b>

**Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1. Introduction .....	52
III.2. Détails des calculs .....	52
III.2. Propriétés Structurales et Vibrationnelles .....	53
III.3. Propriétés électroniques.....	57
III.3.a. Germanène 2D .....	57
III.3.b. Nanorubans de germanène (GeNRs) 1D .....	58
➤ Nanorubans armchair (AGeNRs) .....	58
➤ Nanorubans zigzag (ZGeNRs).....	59
III.4. Propriétés optiques .....	61
III.4.1. Propriétés optiques du germanène 2D : .....	61
III.4.2. Propriétés optiques des germanène nanorubans : .....	63
<b>Références</b> .....	<b>71</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>73</b>

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	La longueur de la liaison Ge-Ge initiale (edge) et l'intérieur (inner) $L_{\text{Ge-Ge}}$ du bord, $L_{\text{Ge-Ge}}$ et la constante de l'ondulation ( $\Delta$ ) du 5ZGeNR-X et 7AGeNR-X.	54
III.2	La variation de $E_g$ , type de gap et de profondeur des nanorubans 7AGeNR-X passivés avec l'atome X (H, F, Cl, Br et I).	59
III.3	Les grandeurs optiques relatives à la partie réelle de la constante diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ .	61
III.4	Les grandeurs optiques relatives à la partie imaginaire de la constante diélectrique.	62
III.5	Les positions énergétiques des quarts pics d'absorption en plus de $\alpha(0)$ .	63
III.6	Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_1^{\text{xx}}(0)$ et $\epsilon_1^{\text{yy}}(0)$ , les valeurs de pic maximales $\epsilon_2^{\text{xx}}(\omega)$ et $\epsilon_2^{\text{yy}}(\omega)$ , ainsi que la réflectivité à fréquence nulle $R^{\text{xx}}(0)$ et $R^{\text{yy}}(0)$ pour les nanorubans 7AGeNR-X et 5ZGeNR-X passivées avec des atomes de X (H, F, Cl, Br et I).	64

# Liste de figures

Figure	Titre	Page
I.1	Les variétés de carbone allotropiques.	5
I.2	La structure géométrique de graphène (a) et de silicène (b).	7
I.3	Comparaison entre l'image expérimentale d'une couche de germanium sur de l'aluminium (111) (obtenue par STM) et sa modélisation quantique.	8
I.4	(a) Structure cristalline de germanium et silicium, (b) Représentation de la maille du cristal de type diamant, mettant en évidence les sites tétraédriques (tétraèdres orange), (c) Première zone de Brillouin.	11
I.5	(a) structure en nids d'abeilles et (b) structure ondulée du germanène	12
I.6	Illustration des : (a) et (b) le réseau direct et le réseau réciproque du germanène à (2D).	12
I.7	Représentation schématique des nanorubans de germanène de type (a) armchair (AGeNR) et (b) zigzag (ZGeNR).	14
I.8	Les types d'hybridation atomique.	15
I.9	Hybridation de la structure plate et ondulée, et les différentes liaisons chimiques	15
I.10	Types des matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs.	17
I.11	Les différents types de gap : semi-conducteur a gap (a) direct et (b) indirect.	17
I.12	(a) Structure de bande du graphène (b) Cônes de Dirac résidant sur un plan hexagonal.	18
IIA.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	33
II B.1	(a) la structure d'un atome réel, et (b) représentation de l'atome dans le cadre de l'approximation de cœur gelé	41
II B.2	Représentation schématique de pseudo potentiel de tout- électrons (lignes continues), pseudo potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	42
II B.3	Schéma d'un organigramme de calcul avec le code VASP	48
II B.4	Exemple des fichiers d'entrée	49
III.1	Vue de dessus et de côté (buckling) de la structure géométrique du germanène 2D.	53
III.2-a	La cellule unitaire, supercellule et la vue de côté (buckling) de 5ZGeNR-X.	54
III.2-B	La cellule unitaire, supercellule et la vue de côté (buckling) de 7AGeNR-X.	54
III.3-a	Spectre des phonons du germanène 2D plate.	56
III.3-b	Spectre des phonons du germanène 2D low buckled.	56

<b>III.4</b>	Schéma de bandes et DOS partielle et totale du germanène 2D low buckled.	<b>57</b>
<b>III.5</b>	Schéma de bandes des 7AGeNR-X (bar, H, F, Cl, Br et I).	<b>58</b>
<b>III.6</b>	Schéma de bandes des 5ZGeNR-X (bar, H, F, Cl, Br et I).	<b>60</b>
<b>III.7</b>	Les spectres de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$	<b>61</b>
<b>III.8</b>	Schéma de bandes du germanène 2D illustrant les transitions optiques possibles.	<b>62</b>
<b>III.9-a</b>	Spectre du coefficient d'absorption du Ge 2D.	<b>63</b>
<b>III.9-b</b>	Le spectre de réflectivité de Ge 2D.	<b>63</b>
<b>III.10</b>	Les spectre de la partie réelle (a,b) et la partie imaginaire (c,d) de la fonction diélectrique anisotropique $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ , $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ , $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_2^{yy}(\omega)$ pour terminaison X-5-ZGeNRs et 7-AGeNRs, respectivement.	<b>66</b>
<b>III.11</b>	(a,b) Spectres d'absorption et (c,d) réflectivité des nanorubans 7AGeNR-X et 5ZGeNR-X passivées par des atomes de X (H, F, Cl, Br et I).	<b>68</b>

# *Introduction générale*

Après la découverte du graphène ensuite du silicène, la poursuite de la recherche des matériaux bidimensionnels (2D) à structure en nids d'abeille est arrivée logiquement à la découverte du germanène (2D Ge) [1]. Ce dernier jouit en plus des propriétés exotiques des premiers candidats d'autres propriétés remarquables en l'occurrence l'ouverture d'un gap et une structure ondulée. La recherche bibliographique a montré que ce matériau a été synthétisé sur plusieurs substrats et a été caractérisé par la microscopie à effet tunnel [2,3]. Donc à l'heure actuelle on dispose d'une riche bibliographie concernant principalement les systèmes de Ge monocouches [4-6]. Récemment, un germanène à faible ondulation a été démontré comme étant la phase la plus stable dans laquelle on trouve un décalage entre deux plans atomiques [7-10]. Cet arrangement particulier d'atomes de germanène est intéressant pour la fabrication des dispositifs électroniques extraordinaires, jouissant d'une mobilité élevée des porteurs et l'apparition de fermions de Dirac sans masse [8, 9]. Cependant, sa bande interdite nulle ( $E_g = 0$ ) le rend un semi-métal et réduit son utilisation dans les technologies des semi-conducteurs [10].

Les avancées technologiques récentes dans les matériaux 2D ont élargi le champ des applications, notamment dans le régime des fréquences térahertz (THz). Le graphène, en tant que prototype de matériau 2D, a montré un potentiel remarquable dans la photonique THz grâce à sa conductivité modulable et à la dynamique ultra-rapide de ses porteurs. A titre d'exemple de nouvelles études ont montré la possibilité de fabriquer des métamatériaux THz ultralégers à large bande basés sur du graphène monocouche à motifs imbriqués, atteignant une efficacité d'absorption élevée sur de larges bandes passantes [11].

Ces innovations mettent non seulement en évidence la polyvalence d'utilisation des technologies à base de graphène, mais indiquent également la demande croissante de composants modulables, miniaturisés et sélectifs en fréquence dans les technologies THz. Bien que des progrès significatifs aient été réalisés dans l'élucidation du Ge 2D, néanmoins nos connaissances sont limitées sur son équivalent unidimensionnel (1D), à savoir les nanorubans de germanène (GeNRs). Des études récentes ont suggéré que les propriétés des GeNRs peuvent être considérablement modifiées par des facteurs tels que la largeur du nanoruban ( $W$ ) qui peut varier de quelques nm à 50 Å, la configuration des bords (fauteuil

(AGeNR) ou zigzag (ZGeNR)), et la passivation des bords [12]. Les possibilités offertes par ces facteurs pour ajuster les caractéristiques électroniques et optiques des GeNRs pourraient ouvrir de nouvelles applications en nano- ou optoélectronique.

L'objectif de ce travail est donc contribué et enrichir le domaine de la recherche correspondant à cet axe. C'est une investigation touchant les particularités structurelles, vibrationnelles, électroniques et optiques des GeNRs.

Nous considérons des nanorubans de Ge avec les bords en fauteuil (7AGeNR) et en zigzag (5ZGeNR). Nous étudions ensuite comment ces propriétés dépendent de la passivation des bords par l'hydrogène H et les différents halogènes (X= F, Cl, Br, I) : X-5ZGeNR ou/et X-7AGeNR.

Nous avons accordé un intérêt particulier aux propriétés anisotropes modulables induites par la terminaison des bords par des halogènes. Contrairement aux travaux précédents [12], notre recherche explore systématiquement l'impact des différents types d'halogènes (H, F, Cl, Br, I) sur la constante diélectrique, les spectres d'absorption et l'anisotropie optique, révélant des tendances avec des implications significatives pour les dispositifs optoélectroniques de futures générations.

Le manuscrit de la thèse est composé de trois chapitres : Le premier chapitre a été consacré à la recherche bibliographique, ou on a fait une investigation approfondie des travaux antérieurs. Le second chapitre est consacré à la méthode de calcul employé dans cette étude. Il est composé de deux parties : l'une regroupe les notions théoriques : DFT+ les différentes approches des potentiels d'échange. L'autre traite les aspects techniques des méthodes de calcul des pseudo-potentiels, (PP-PW) en concluant avec la présentation du code VASP. Le dernier chapitre (le chapitre III) a été consacré à la présentation des résultats obtenues avec leurs interprétations, et en fin nous terminerons une conclusion générale

## *Références*

- [1] He, C., Wang, W, Tetragonal-structure germanene van der Waals 2D crystal and its Raman spectra. *Appl. Phys. A* 128, 363 (2022).
- [2] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, & J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388, (2008).
- [3] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, ... & J. Lu, Tunable bandgap in silicene and germanene. *Nano letters*, 12(1), 113-118, (2012).
- [4] J. E. Padilha, & R. B. Pontes, Electronic and transport properties of structural defects in monolayer germanene: an ab initio investigation. *Solid State Communications*, 225, 38-43, (2016).
- [5] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. V. Farmanbar, A. Van Houselt, A. N. Rudenko, ... & H. J. W. Zandvliet, Germanene: the germanium analogue of graphene. *Journal of physics: Condensed matter*, 27(44), 443002, (2015).
- [6] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, & S. Ciraci, Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, 102(23), 236804, (2009).
- [7] M. M. Monshi, S. M. Aghaei, & I. Calizo, Edge functionalized germanene nanoribbons: impact on electronic and magnetic properties. *RSC advances*, 7(31), 18900-18908, (2017).
- [8] N. J. Roome, & J. D. Carey, Beyond graphene: stable elemental monolayers of silicene and germanene. *ACS applied materials & interfaces*, 6(10), 7743-7750, (2014).
- [9] M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V. V. Afanas'Ev, & A. Stesmans, Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene. *Applied Physics Letters*, 98(22), (2011).
- [10] Y. Zhang, L. Ma, Z. Song, X. Li, and H. Wang, "Ultrathin broadband terahertz metamaterial absorber based on single-layer nested patterned graphene," *Optics Express*, vol. 27, no. 7, pp. 10143–10151, 2019.
- [11] A. Goldstone, Q. & Li, Band structures and electronic properties of edge-functionalized germanene nanoribbons. *Applied Surface Science*, 612, 155706, (2023).
- [12] V. V. On, H. T. P. Thuy, H. V. Ngoc, Ng. T. Tung, D. K. Nguyen, "Feature-rich structural and electronic properties of halogen-functionalized germanene nanoribbons: A DFT study" *Materials Today Communications* 33, 104193 (2022).

# Chapitre I

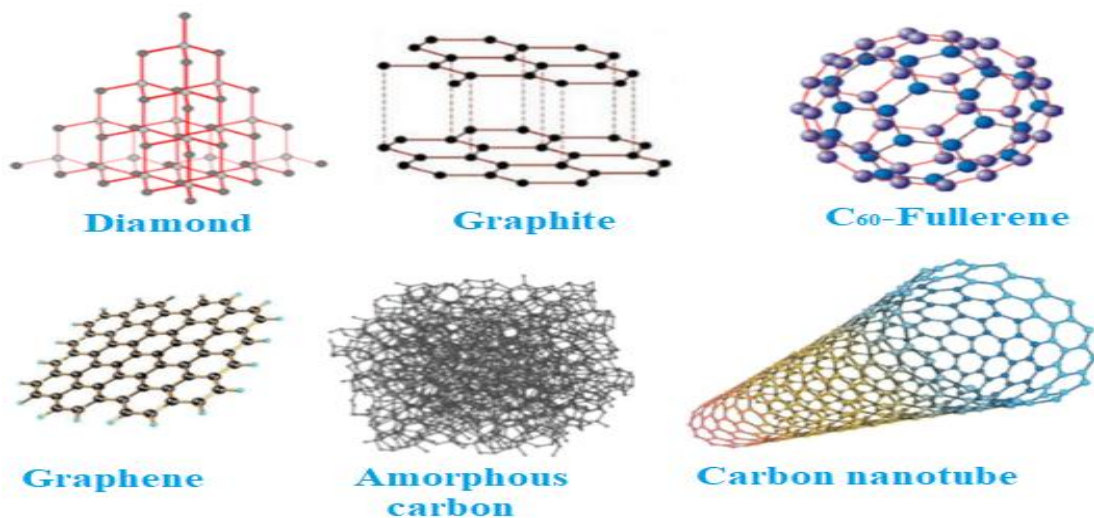
*Généralités sur  
les matériaux étudiés*

## I.1. Historique

### I.1.a. Le graphène

Le prix Nobel de physique 2010 a récompensé les chercheurs de l'Université de Manchester, André Geim et Konstantin Novoselov, pour leurs travaux de 2004, sous l'intitulé « la découverte du graphène ». Sans vraiment y croire, ils ont réalisé une expérience qui allait révolutionner notre compréhension des matériaux. Leur méthode était étonnamment simple : ils ont utilisé du ruban adhésif pour « exfolier » des couches successives de graphite, un matériau présent dans les mines de crayon. En répétant cette opération plusieurs fois, ils ont fini par obtenir le graphène, une couche atomique unique caractérisée par des atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nids d'abeilles.

Le carbone (C) est un élément classé comme non-métal de numéro atomique 6. Il existe sous diverses formes allotropiques naturelles, comme le graphite, le diamant, le graphène, les nanotubes et les fullerènes (**figure I.1**). Si l'on prend un matériau tridimensionnel (3D) comme le graphite, on peut créer des matériaux de dimensions inférieures. En séparant les couches du graphite, on obtient du graphène, un matériau bidimensionnel (2D). En enroulant ce graphène, on obtient des nanotubes de carbone, des structures quasi unidimensionnelles (1D). Enfin, en formant une sphère avec le graphène, on arrive à des fullerènes, des objets quasi ponctuels (0D). Ces matériaux, bien que de dimensions différentes, partagent tous une structure de base en réseau d'atomes de carbone et présentent des propriétés physiques remarquables et variées, telles que leur conductivité électrique ou leur résistance mécanique, qui varient considérablement.



*Figure I.1. Les variétés allotropiques du carbone [1]*

Le graphène est constitué d'atomes de carbone liés entre eux par une hybridation  $sp^2$ . Cette hybridation résulte de la combinaison des orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  pour former trois nouvelles orbitales hybrides  $sp^2$ . Ces orbitales sont orientées à 120 degrés les unes des autres et sont responsables des liaisons sigma ( $\sigma$ ) entre les atomes de carbone, créant ainsi la structure hexagonale caractéristique du graphène. L'orbitale  $p$  restante ( $p_z$ ) (la liaison pendante) de chaque atome de carbone, perpendiculaire au plan du graphène, se chevauche latéralement avec les orbitales ( $p_z$ ) des atomes voisins pour former des liaisons  $\pi$ . Ce sont elles qui déterminent les propriétés électroniques particulières du graphène, telles que sa conductivité électrique élevée. En raison de la contribution d'un électron par orbitale  $p_z$  à la formation des liaisons  $\pi$ , le graphène est considéré comme un système à demi-remplissage, d'où sa nature de semi-métal.

### I.1.b. Le silicène

La découverte du graphène a marqué le début d'une nouvelle ère dans le domaine des matériaux bidimensionnels (2D), dont le silicène, le germanène, le borophène et le phosphorène... (la famille des MXènes), offrant des perspectives prometteuses pour l'électronique flexible et l'optoélectronique.

Bien que l'existence théorique du silicène ait été envisagée dès 1994 [1-5], ce n'est qu'en 2009 que des structures expérimentales correspondant à ces prédictions ont été observées grâce à la microscopie à effet tunnel [6]. Des observations en résolution atomique ont révélé des feuillets et des rubans de silicène sur des monocristaux d'argent [7], caractérisés par une structure en nids d'abeille similaire à celle du graphène. Des calculs théoriques confirment cette tendance du silicium à former de telles structures sur un substrat d'argent.

Le silicène est la forme allotropique 2D du silicium ; il s'organise en une maille hexagonale, tout comme le graphène. Il n'est pas absolument plan, mais présente une structure ondulée dans la direction  $\Delta_z = 0.44 \text{ \AA}$  [8], contrairement au graphène qui a une structure planaire  $\Delta_z = 0 \text{ \AA}$  [9]. La **figure I.2** montre la structure géométrique de graphène et silicène.

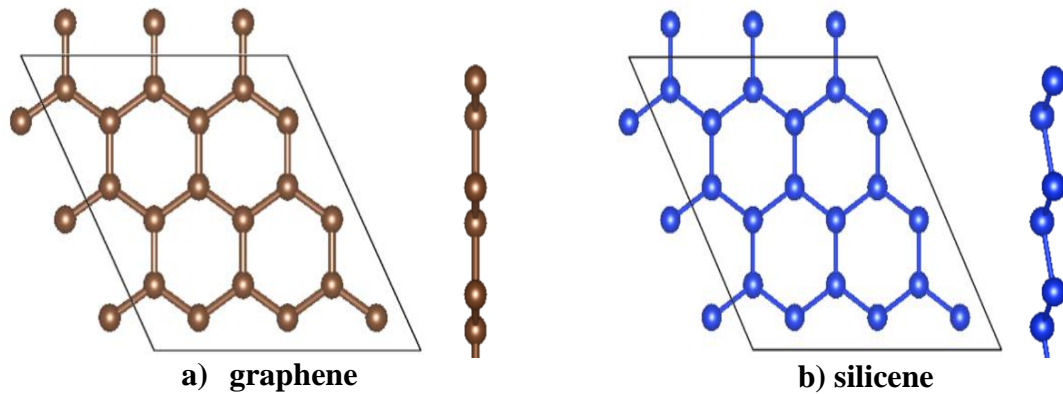


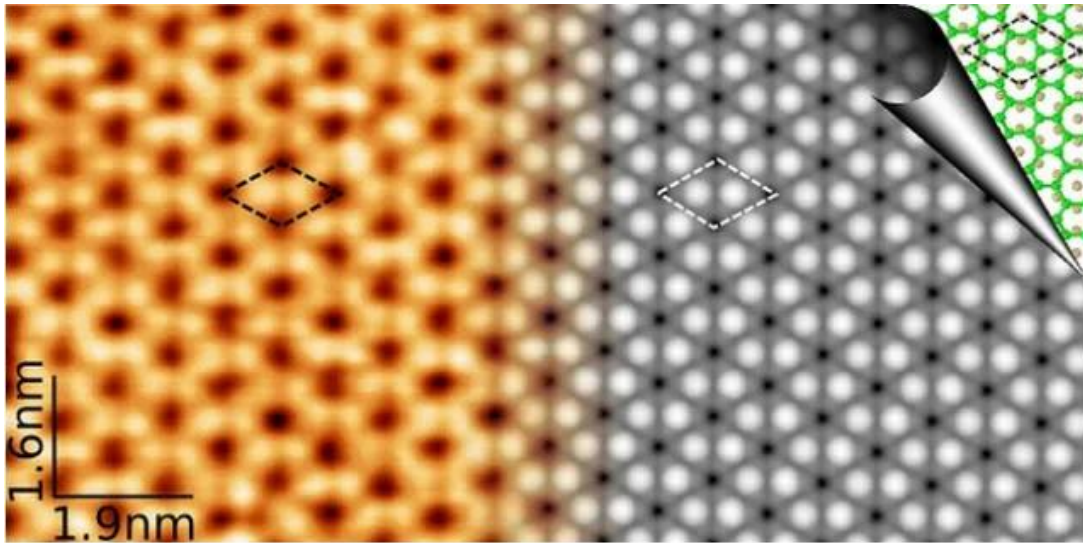
Figure I.2. La structure géométrique de graphène (a) et de silicène (b).

La structure ondulée (buckled) du silicène, due à une hybridation  $sp^2 - sp^3$ , le distingue de celle du graphène planaire. Cette structure particulière du silicène permet de modifier la dispersion des électrons et offre ainsi la possibilité d'ajuster les propriétés électroniques et magnétiques du silicène sous l'influence de champs externes.

### I.1.c. Le germanène

Le germanène est l'un des nanomatériaux bidimensionnels ; c'est le cousin du graphène et du silicène. Une équipe de chercheurs mulhousiens a, pour la première fois, élaboré et caractérisé un film continu de germanène sur un support en aluminium. Ce matériau a été obtenu par dépôt sous ultravide à très faible débit de germanium sur une surface d'aluminium Al (111). Les analyses par diffraction d'électrons lents (LEED) et par microscopie à effet tunnel (STM) ont confirmé la nature ordonnée et la structure en nids d'abeille de la couche ainsi obtenue. La synthèse du germanène a également été réalisée sur une variété de substrats, tels que Pt (111), Ge/Ag (111), Au (111) et  $\text{MoS}_2$  [10-16]. Des techniques d'épitaxie et d'exfoliation ont été mises en œuvre pour produire des feuillets de germanène. La fonctionnalisation avec des groupes méthyle a permis d'améliorer la stabilité thermique de ce matériau.

Le germanène a suscité un grand intérêt en raison de la bonne compatibilité du germanium avec les éléments de silicium utilisés dans les semi-conducteurs actuels. De plus, le germanène présente une meilleure stabilité que le graphène planaire dans l'industrie des dispositifs, et sa structure faiblement ondulée lui confère également une meilleure stabilité que le graphène dans ces applications [17-19].



**Figure I.3.** Comparaison entre l'image expérimentale d'une couche de germanium sur de l'aluminium (111) (obtenue par STM) et sa modélisation quantique [20].

Grâce à des calculs DFT, le système a été modélisé. À titre d'exemple, les simulations d'images STM obtenues coïncident parfaitement avec les images expérimentales, ce qui confirme que les atomes de germanium sont effectivement disposés dans une structure en nids d'abeille analogue à celle du graphène (**figure I.3** [20]).

L'ouverture d'une bande interdite pour le germanène est une propriété essentielle pour les applications technologiques, et la communauté scientifique lui a accordé une attention particulière [21-22]. Des techniques variées ont été explorées pour ouvrir la bande interdite du germanène, telles que la fonctionnalisation [23], l'adsorption [24], la substitution [25], l'induction de défauts [26], la formation de configurations d'empilement [27], l'application de champs électriques ou magnétiques externes [28] et la création de confinements de taille finie [29]. Les confinements de taille finie du germanène 2D aboutissant à un germanène unidimensionnel représentent une approche efficace pour atteindre cet objectif. Ce germanène 1D est appelé nanoruban de germanène (GeNR), dans lequel les différentes terminaisons des bords peuvent créer deux types de nanorubans de germanène : les nanorubans de germanène de type armchair (AGeNR) et en zigzag (ZGeNR) [30-31]. Chaque type de nanoruban possède des caractéristiques distinctes.

## I.2. Les applications

Les matériaux bidimensionnels, dont le graphène est le plus célèbre représentant, ont révolutionné le monde des nanotechnologies. Leur structure unique, constituée d'une seule couche d'atomes, leur confère des propriétés exceptionnelles, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications innovantes. Voici un aperçu de certaines de leurs applications les plus prometteuses :

### ➤ **Électronique**

- ❖ **Transistors ultra-rapides** : Les matériaux 2D, grâce à leur mobilité électronique élevée, permettent de concevoir des transistors bien plus rapides que ceux en silicium, ouvrant la voie à des processeurs encore plus performants.
- ❖ **Écrans flexibles et transparents** : Leur souplesse et leur transparence en font des candidats idéaux pour les écrans de smartphones, de tablettes et les écrans enroulables ou modulables.
- ❖ **Capteurs haute sensibilité** : Leur grande surface spécifique et leur sensibilité aux interactions de surface permettent de développer des capteurs ultra-sensibles pour détecter des molécules, des gaz ou des biomarqueurs.
- ❖ **Mémoire non volatile** : Certains matériaux 2D présentent des propriétés de résistance à la commutation, ce qui les rend intéressants pour la réalisation de mémoires non volatiles, plus rapides et moins énergivores que les mémoires actuelles.

### ➤ **Énergie**

- ❖ **Cellules solaires à haut rendement** : Les matériaux 2D peuvent être utilisés pour absorber la lumière et générer de l'électricité, offrant ainsi de nouvelles voies pour améliorer l'efficacité des cellules solaires.
- ❖ **Piles à combustible** : Leur grande surface spécifique et leur conductivité électronique en font des électrodes prometteuses pour les piles à combustible, permettant de convertir l'énergie chimique en énergie électrique de manière plus efficace.
- ❖ **Stockage d'énergie** : Les matériaux 2D peuvent être utilisés pour développer de nouvelles batteries, plus légères, plus puissantes et plus durables.

➤ **Biomédecine**

- ❖ **Transport de médicaments** : Les matériaux 2D peuvent être fonctionnalisés pour transporter des médicaments de manière ciblée vers des cellules malades, améliorant ainsi l'efficacité des traitements.
- ❖ **Biocapteurs** : Leur sensibilité aux interactions moléculaires permet de développer des biocapteurs pour détecter des biomarqueurs et diagnostiquer des maladies.
- ❖ **Implants biocompatibles** : Leur biocompatibilité et leurs propriétés mécaniques en font des matériaux prometteurs pour la fabrication d'implants médicaux.

➤ **Environnement**

- ❖ **Désalinisation de l'eau** : Les membranes à base de matériaux 2D pourraient permettre de développer des procédés de désalinisation de l'eau plus efficaces et moins énergivores.
- ❖ **Catalyse** : Les matériaux 2D peuvent être utilisés comme catalyseurs pour accélérer des réactions chimiques importantes pour la production d'énergie ou la protection de l'environnement.
- ❖ **Capteurs environnementaux** : Grâce à leur sensibilité aux polluants, ils sont des candidats idéaux pour fabriquer des capteurs qui surveillent la qualité de l'air et de l'eau.

➤ **Autres applications**

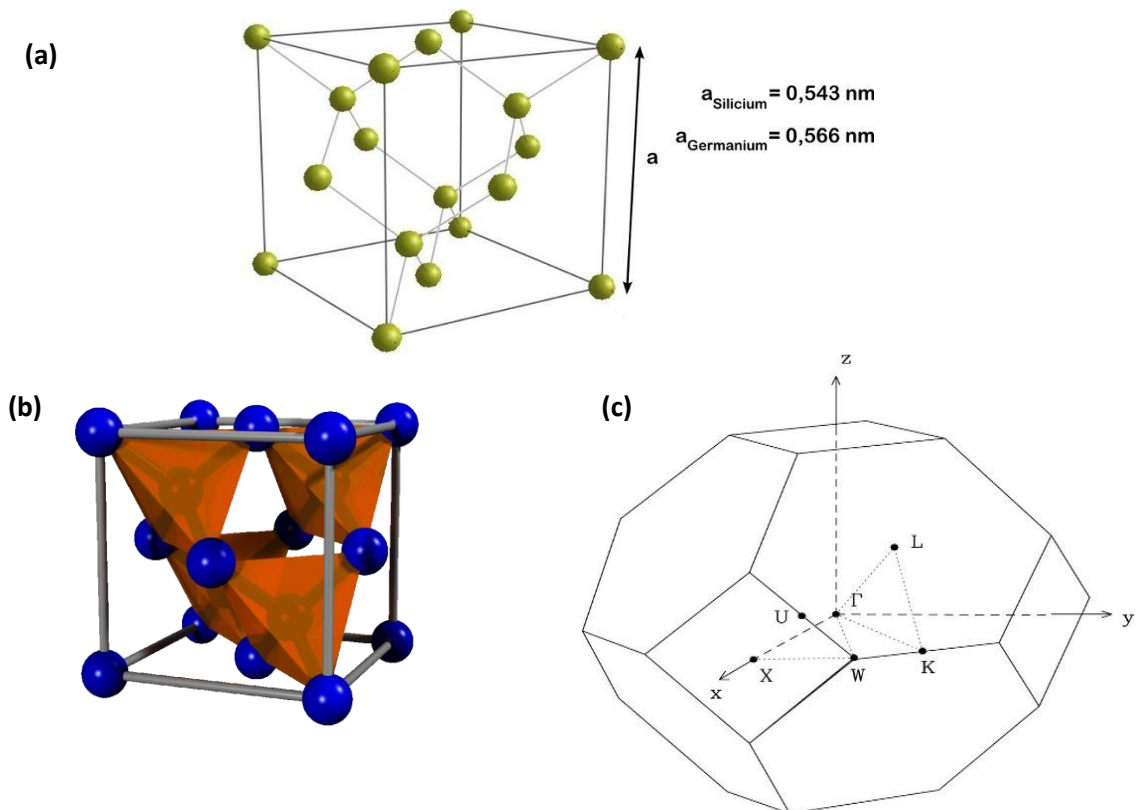
- ❖ **Composites** : Les matériaux 2D peuvent être incorporés dans des composites pour améliorer leurs propriétés mécaniques, thermiques ou électriques.
- ❖ **Revêtements protecteurs** : Leur résistance aux rayures et à la corrosion en fait des matériaux intéressants pour les revêtements protecteurs.
- ❖ **Optique** : Leurs propriétés optiques uniques ouvrent des perspectives dans le domaine de l'optique non linéaire, des lasers et des dispositifs photoniques.

### I.3. Germanène (2D) et germanène nanorubans (1D)

#### I.3.1. Structure géométrique

##### I.3.1.a. Germanium

Le germanium (Ge) est un élément semi-conducteur qui adopte une structure cristalline cubique à faces centrées (**figure I.4.a**), mais avec une particularité : chaque maille conventionnelle contient deux atomes. Cette structure est appelée **structure de type diamant** (**figure I.4.b et c**). C'est la même structure que l'on retrouve pour le silicium, son voisin dans le tableau périodique (groupe 14). Chaque atome de germanium est lié à quatre autres atomes de germanium par des liaisons covalentes très fortes, formant ainsi un tétraèdre régulier. Cette géométrie est la conséquence de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques du germanium.



**Figure I.4.** (a) Structure cristalline du germanium et du silicium, (b) Représentation de la maille du cristal de type diamant, mettant en évidence les sites tétraédriques (tétraèdres orange), (c) Première zone de Brillouin.

##### I.3.1.b. Germanène à 2D

Comme le graphène, le germanène est constitué d'une seule couche d'atomes, dans ce cas du germanium. Ces atomes sont arrangés en un réseau hexagonal, avec trois voisins proches par atome de germanium, formant ainsi une structure en nid d'abeille

(figure I.5). Le réseau n'est pas parfaitement plat, mais présente des plissements et des ondulations  $\Delta_z = 0.65 \text{ \AA}$ . Du fait de son rayon atomique plus grand, la liaison Ge-Ge est plus longue que celle du graphène (Ge-Ge est  $2.38 \text{ \AA}$ ). Le paramètre de maille (a) du réseau hexagonal l'équilibre est estimé à  $3.97 \text{ \AA}$  [32].

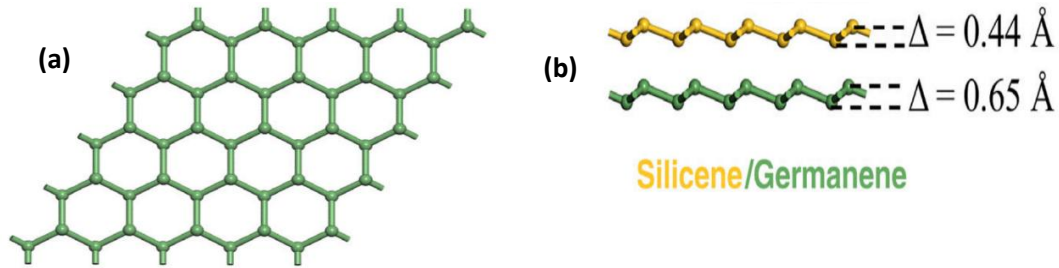


Figure I.5. (a) structure en nids d'abeilles et (b) structure ondulée du germanène [32].

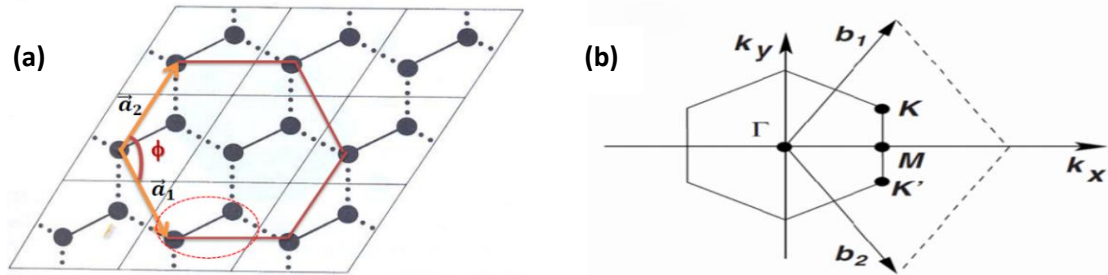


Figure I.6. Illustration des : (a) le réseau direct et (b) le réseau réciproque du germanène à (2D).

Comme illustré sur la Figure I.6.a, dans le système de coordonnées orthonormé (Oxy), les vecteurs de base du réseau hexagonal sont donnés par les équations ci-dessous:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \text{ et } a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$$

Pour le germanène la distance entre plus proches voisins Ge-Ge est égale à  $2.38 \text{ \AA}$ , et le paramètre de maille est défini par :  $|a_1| = |a_2| = a\sqrt{3} \approx 3.97 \text{ \AA}$ .

Dans le sous-réseau de germanène, chaque atome de Ge est lié à trois plus proches voisins. Les positions de ces voisins sont exprimées dans le repère (Oxy), et notées  $e_1, e_2$ , et  $e_3$  :

$$e_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), e_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), e_3 = -a(1, 0)$$

La figure I.6.b représente le réseau réciproque, qui est défini par les vecteurs de base  $b_1$  et  $b_2$ , ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin et s'écrivent :

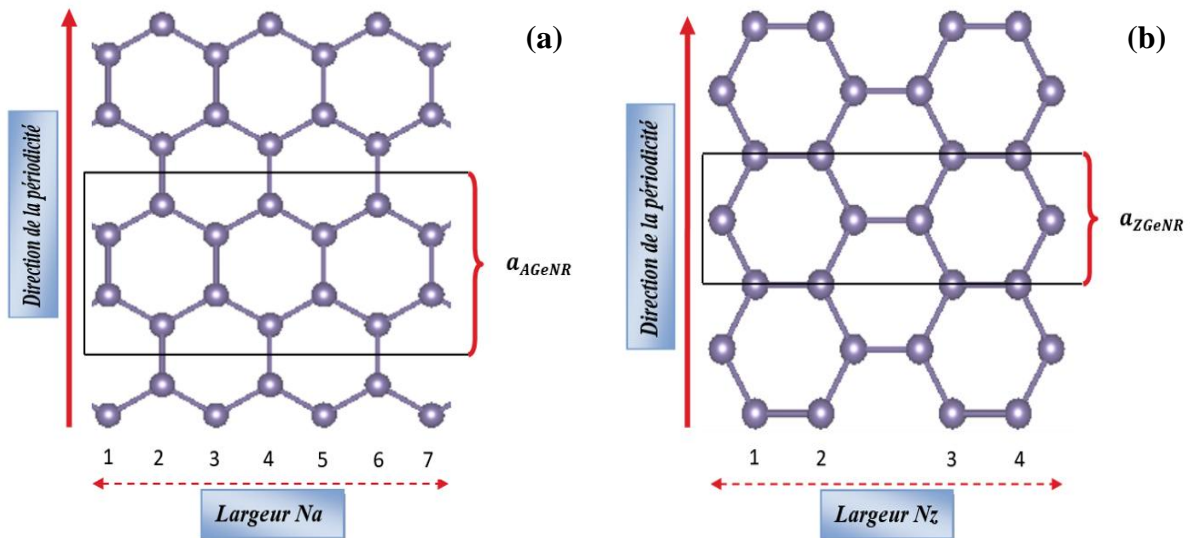
$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \text{ et } b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

Dans l'espace réciproque, qui est l'espace des vecteurs d'onde, le germanène adopte une forme hexagonale dans la première zone de Brillouin. Les plans perpendiculaires délimitent cette zone aux vecteurs du réseau réciproque et passent par les milieux de ces vecteurs. À l'intérieur de cette zone, on distingue plusieurs points de haute symétrie ( $\Gamma$ ), notamment  $\Gamma$  au centre de la zone de Brillouin (vecteur d'onde nul), M aux milieux des arêtes et K, K' aux sommets. Ces points, bien que situés sur la frontière de la zone de Brillouin, ne sont pas équivalents en raison des symétries du réseau réciproque hexagonal.

### I.3.1.c. Germanène nanorubans (1D)

À l'instar du germanène, considéré comme un matériau bidimensionnel, les nanorubans se distinguent par leur caractère unidimensionnel, leur périodicité se limitant à une seule direction. On peut les concevoir comme des fragments découpés dans une feuille de germanène massif. Leur largeur, variable, influence considérablement leurs propriétés électroniques. De plus, la géométrie de leurs bords, qui peuvent être de type zigzag (ZGeNR) ou armchair (AGeNR), influe sur leur structure. La **figure I.7** présente ces deux configurations et illustre leurs cellules. Les bords armchair présentent des déformations prononcées, tandis que les bords zigzag affichent un profil en V adouci. Étant donné cette périodicité restreinte (dans une seule direction), la cellule unitaire doit englober l'intégralité de la largeur du ruban. Sa hauteur est conventionnellement notée **a** pour les bords armchair et **z** pour les bords zigzag.

La classification des nanorubans se base sur leur largeur. Par exemple, sur la **figure I.7**, les nanorubans armchair sont caractérisés par une notation numérique indiquant le nombre d'atomes alignés perpendiculairement à la direction du ruban (N-AGeNR). Ainsi, un 4-AGeNR possède 4 atomes de large. Pour les nanorubans zigzag, la notation indique le nombre de liaisons en zigzag (Nz-ZGeNR). Par exemple, un 7-ZGeNR présente 7 liaisons en zigzag.



**Figure I.7.** Représentation schématique des nanorubans de germanène de type (a) armchair (AGeNR) et (b) zigzag (ZGeNR).

### I.3.2. Les propriétés physiques

#### I.3.2.A. L'hybridation

L'hybridation des orbitales atomiques (OA) est un phénomène qui permet de mieux comprendre la formation des liaisons chimiques. Elle correspond au mélange (combinaison linéaire) des OA d'un atome appartenant à la même couche électronique ( $ns$ ,  $np$ ) afin de former de nouvelles orbitales qui offrent une meilleure description qualitative des liaisons atomiques. Les orbitales hybrides se forment par la combinaison linéaire des orbitales  $ns$  et  $np$ , et il existe trois types d'OA hybrides :  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ .

On parle d'hybridation  $sp$  lorsqu'une orbitale  $s$  et une orbitale  $p$  d'un atome se combinent linéairement (les OA  $s$  et  $p$  situées sur la même couche électronique), produisant des orbitales hybrides orientées à 180 degrés. Si une orbitale  $s$  et deux orbitales  $p$  s'associent, cela forme des orbitales hybrides  $sp^2$ . Ces dernières étant écartées d'un angle de 120 degrés. Par ailleurs, l'hybridation de type  $sp^3$  résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale  $s$  et de trois orbitales  $p$  issues de la même couche électronique avec un angle égal à 109,5 degrés (**figure I.8**).

La combinaison des orbitales  $s$  et  $p$  produit les liaisons sigma ( $\sigma$ ) et pi ( $\pi$ ). Les liaisons sigma  $\sigma$  sont définies par des liaisons covalentes (très fortes) qui sont formées par le recouvrement axial ou de bout en bout de différents types d'orbitales liantes hybrides ou non hybrides, et les liaisons pi  $\pi$  sont un type de liaison covalente qui est formée par un recouvrement latéral de deux orbitales adjacentes de la sous-couche  $p$  (**figure I.9**).

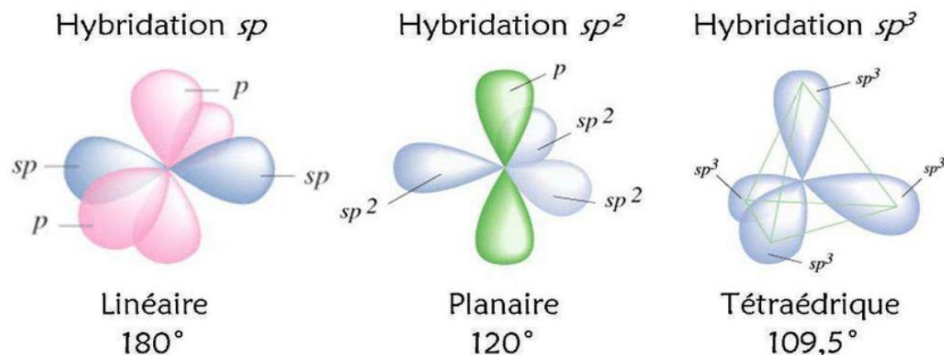


Figure I.8. Les types d'hybridation atomique.

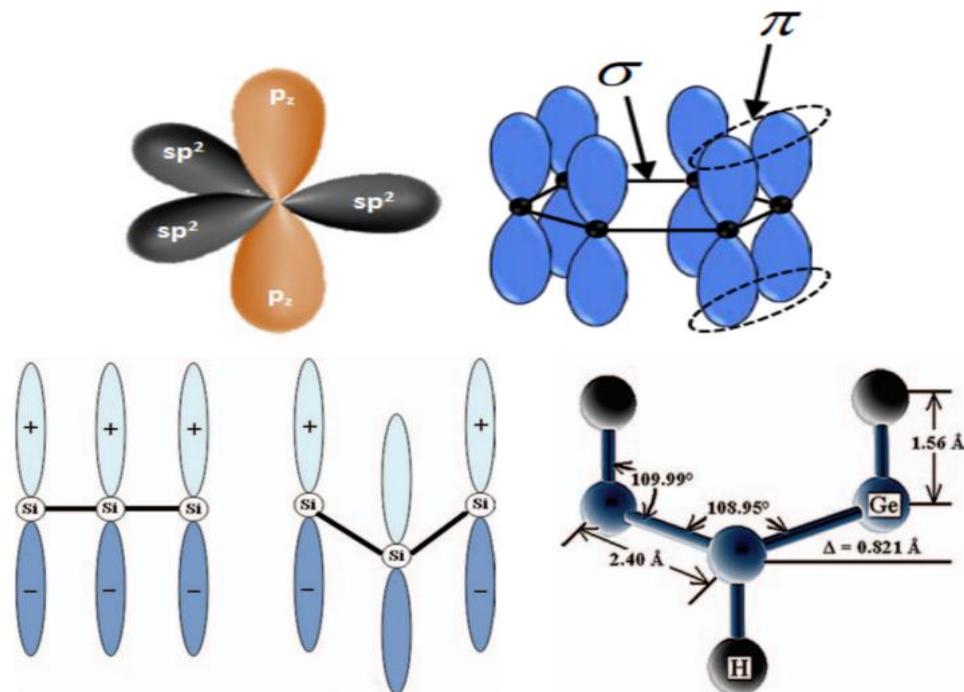


Figure I.9. Hybridation de la structure plate et ondulée, et les différentes liaisons chimiques [33].

### I.3.2.B. Conducteurs, isolants et semiconducteurs

La classification des matériaux, basée sur leurs propriétés électriques, se fait en trois grandes catégories : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. (Figure I.10).

- Pour les **conducteurs**, les électrons peuvent facilement circuler dans tout le matériau. Cela s'explique par le chevauchement de la bande de valence et de la bande de conduction,

permettant aux électrons de passer directement et de se déplacer librement. Par conséquent, la conductivité électrique est élevée.

Dans la catégorie des conducteurs on peut relever une partie appelée **les semi-métaux**. Ils se caractérisent par un faible taux d'occupation de leur bande de conduction (BC), dû à un léger chevauchement avec la bande de valence (BV). Ce phénomène les classe entre les métaux et les isolants en termes de conductivité.

- Pour les **isolants**, tels que le diamant, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap énergétique (bande interdite), souvent supérieur à 5,5 eV. Cette valeur est bien trop importante pour que les électrons puissent passer de la bande de valence à la bande de conduction.
- Pour les **semi-conducteurs**, la valeur du gap est très faible, comprise entre 0,5 et 3,5 eV pour les semi-conducteurs à large gap. En apportant cette énergie aux électrons, il leur est possible de passer vers la bande de conduction et de circuler au sein du matériau. Le chauffage, l'application d'un champ électromagnétique ou l'illumination peuvent être des apports d'énergie. La conduction est faible à température ambiante, mais elle augmente rapidement avec la croissance de la température.

Ainsi, les niveaux d'énergie autorisés (ou interdits) correspondent aux bandes d'énergie pour les électrons des atomes ou des molécules constituant le matériau solide. La bande de valence est la bande d'énergie la plus haute qui est remplie, tandis que la bande de conduction est celle immédiatement supérieure. L'espace énergétique entre ces deux bandes est ce que l'on nomme la bande interdite ou le « *gap* ». Les propriétés électriques du matériau sont déterminées par la valeur de l'énergie de cette bande.

### ➤ Semi-conducteurs à gaps directs et indirects

Dans un cristal semi-conducteur, l'énergie ( $E$ ) et le vecteur d'onde ( $k$ ) sont les paramètres qui caractérisent le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) (**figure I.11**).

Le fait qu'un semi-conducteur soit dit à gap direct ou indirect dépend de la manière dont le point le plus haut de sa bande de valence et le point le plus bas de sa bande de conduction s'alignent dans l'espace réciproque.

Le type de gap (direct ou indirect) d'un matériau semi-conducteur est défini par l'alignement, dans l'espace réciproque, entre le point le plus haut de sa bande de valence et le point le plus bas de sa bande de conduction. Il est à gap direct lorsque ces deux

points correspondent à la même valeur de  $k$ . Cependant, si ces maximum et minimum sont associés à des valeurs de  $k$  différentes, le matériau est alors appelé semi-conducteur à gap indirect. Le silicium (Si) et le germanium (Ge) sont des exemples de semi-conducteurs à gap indirect.

La différence entre les semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect est importante, surtout pour les applications optoélectroniques. Toute transition électronique, qu'il s'agisse du passage d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), ou de la recombinaison d'un électron et d'un trou, doit impérativement respecter la conservation de l'énergie et de l'impulsion.

Dans les semi-conducteurs à gap direct, la transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut s'effectuer sans changement de vecteur d'onde. Cela rend l'absorption et l'émission de lumière bien plus efficaces que dans les matériaux à gap indirect.

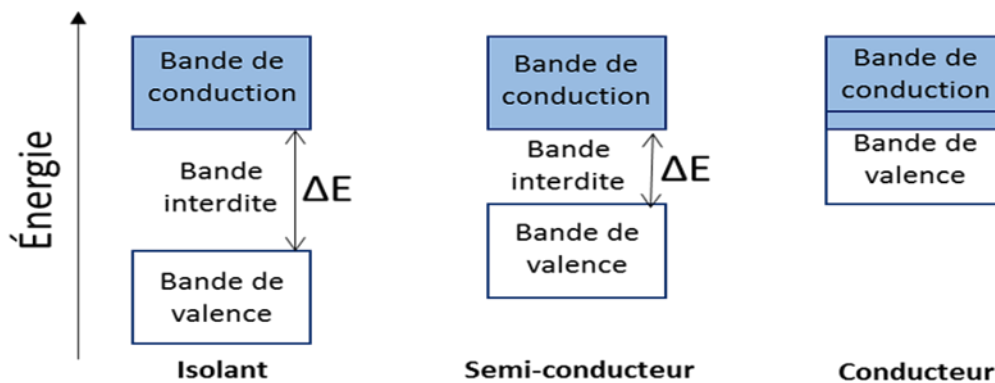


Figure I.10. Types de matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

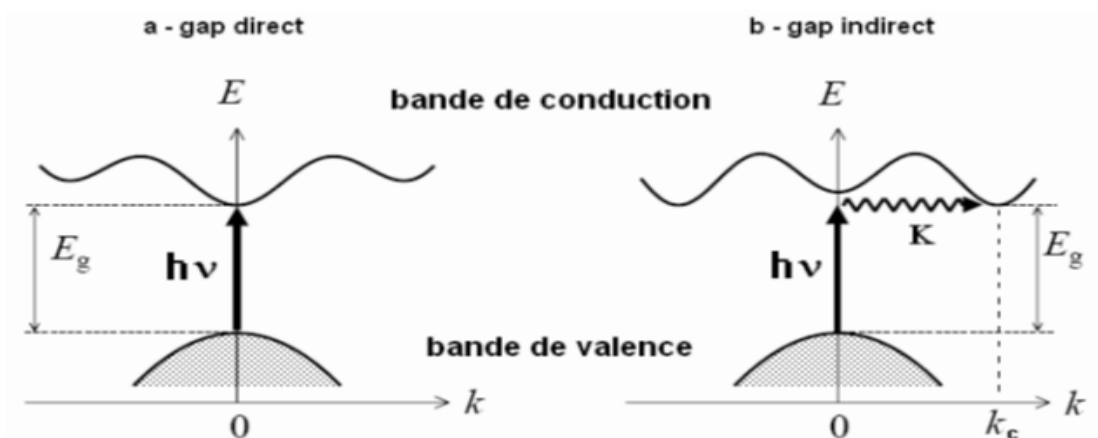


Figure I.11. Les différents types de gap : semi-conducteur à gap (a) direct et (b) indirect.

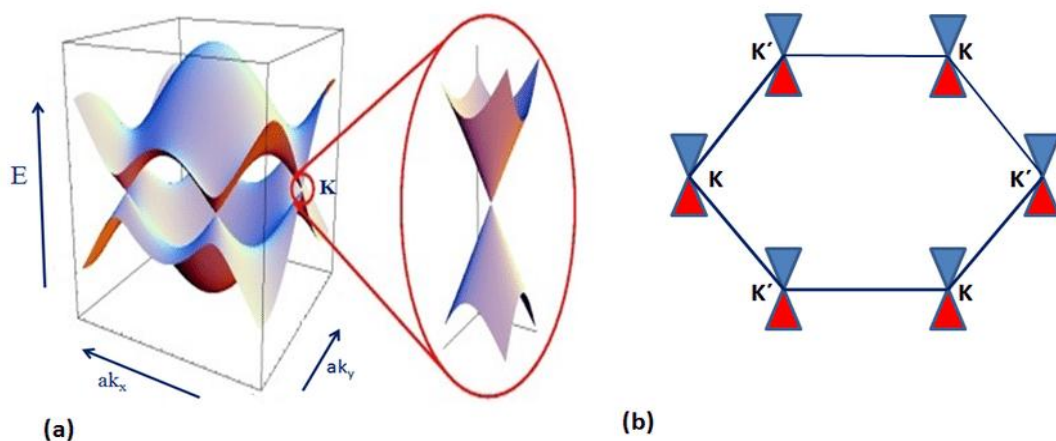
### I.3.2.C. Cône de Dirac

Le concept de cône de Dirac, initialement introduit en physique des particules pour décrire les particules sans masse comme le photon, a connu une nouvelle vie dans le domaine de la physique de la matière condensée, en particulier dans l'étude des matériaux bidimensionnels.

Dans certains matériaux bidimensionnels, tels que le graphène, le silicène, le germanène, etc., les électrons se comportent de manière très particulière : leur relation entre l'énergie et l'impulsion n'est plus parabolique (comme dans les matériaux conventionnels) mais linéaire. Graphiquement, cette relation forme un cône, d'où le nom de « **cône de Dirac** ».

De plus, dans ces matériaux, les électrons peuvent également se comporter comme s'ils étaient des particules sans masse, se déplaçant à une vitesse constante (la vitesse de Fermi) pouvant être très élevée. Cette caractéristique leur confère des propriétés similaires à celles des particules relativistes décrites par l'équation de Dirac. Ils peuvent ainsi se déplacer très facilement dans ces matériaux, ce qui leur confère une conductivité électrique élevée et une mobilité électronique exceptionnelle.

Les matériaux présentant des cônes de Dirac présentent également un effet Hall quantique anormal, où la conductivité Hall est quantifiée en unités de la conductance de von Klitzing, mais avec un signe opposé à celui attendu pour les électrons conventionnels. La présence de cônes de Dirac dans les matériaux bidimensionnels ouvre de nouvelles perspectives en électronique, en optique et en spintronique.



**Figure I.12.** (a) Structure de bande du graphène (b) Cônes de Dirac résidant sur un plan hexagonal [34].

**Références**

- [1] M. Scarselli, P. Castrucci, & M. De Crescenzi. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(31), 313202, (2012).
- [2] K. Takeda, & K. Shiraishi. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B*, 50(20), 14916, (1994).
- [3] G. G. Guzmán-Verri, & L. C. Lew Yan Voon. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(7), 075131, (2007).
- [4] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, & S. Ciraci. Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, 102(23), 236804, (2009).
- [5] J. C. Garcia, D. B. De Lima, L. V. Assali, & J. F. Justo. Group IV graphene-and graphane-like nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27), 13242-13246, (2011).
- [6] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, & G. Le Lay. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag (110): A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, 96(18), (2010).
- [7] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, & B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97(22), (2010).
- [8] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, ... & J. Lu. Tunable bandgap in silicene and germanene. *Nano letters*, 12(1), 113-118, (2012).
- [9] Trivedi, S., Srivastava, A., & Kurchania, R. (2014). Silicene and germanene: a first principal study of electronic structure and effect of hydrogenation-passivation. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(3), 781-788.
- [10] L. Li, S. Z. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y. Q. Wang, Y. Wang, ... & H. J. Gao. Buckled germanene formation on Pt (111). *Advanced Materials*, 26(28), 4820-4824, (2014).
- [11] H. Oughaddou, S. Sawaya, J. Goniakowski, B. Aufray, G. Le Lay, J. M. Gay, ... & G. Dujardin. Ge/Ag (111) semiconductor-on-metal growth: Formation of an Ag<sub>2</sub>Ge surface alloy. *Physical Review B*, 62(24), 16653, (2000).
- [12] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M. C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, & C. Pirri. Continuous germanene layer on Al (111). *Nano letters*, 15(4), 2510-2516, (2015).
- [13] M. M. Monshi, S. M. Aghaei, & I. Calizo. Edge functionalized germanene nanoribbons: impact on electronic and magnetic properties. *RSC advances*, 7(31), 18900-18908, (2017).
- [14] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, & G. Le Lay. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9), 095002, (2014).
- [15] S. Jiang, S. Butler, E. Bianco, O. D. Restrepo, W. Windl, & J. E. Goldberger. Improving the stability and optical properties of germanene via one-step covalent methyl-termination. *Nature communications*, 5(1), 3389, (2014).
- [16] L. Zhang, P. Bampoulis, A. N. Rudenko, Q. Yao, A. van Houselt, B. Poelsema, ... & H. J. Zandvliet. Structural and electronic properties of germanene on MoS<sub>2</sub>. *Physical review letters*, 116(25), 256804, (2016).
- [17] T. P. Kaloni, & U. Schwingenschlögl. Stability of germanene under tensile strain. *Chemical Physics Letters*, 583, 137-140, (2013).
- [18] G. Kresse, & J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169, (1996).

- [19] J. Liu, G. Yu, X. Shen, H. Zhang, H. Li, X. Huang, & W. Chen. The structures, stabilities, electronic and magnetic properties of fully and partially hydrogenated germanene nanoribbons: A first-principles investigation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 87, 27-36, (2017).
- [20] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M. C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, & C. Pirri. Continuous germanene layer on Al (111). *Nano letters*, 15(4), 2510-2516, (2015).
- [21] Z. Qin, J. Pan, S. Lu, Y. Shao, Y. Wang, S. Du, ... & G. Cao. Direct evidence of Dirac signature in bilayer germanene islands on Cu (111). *Advanced Materials*, 29(13), 1606046, (2017).
- [22] Q. Yao, L. Zhang, N. S. Kabanov, A. N. Rudenko, T. Arjmand, H. Rahimpour Soleimani, ... & H. J. W. Zandvliet. Bandgap opening in hydrogenated germanene. *Applied Physics Letters*, 112(17), (2018).
- [23] Q. Pang, L. Li, L. L. Zhang, C. L. Zhang, & Y. L. Song. Functionalization of germanene by metal atoms adsorption: a first-principles study. *Canadian Journal of Physics*, 93(11), 1310-1318, (2015).
- [24] D. M. Hoat, D. K. Nguyen, R. Ponce-Perez, J. Guerrero-Sanchez, V. Van On, J. F. Rivas-Silva, & G. H. Coccoletzi. Opening the germanene monolayer band gap using halogen atoms: An efficient approach studied by first-principles calculations. *Applied Surface Science*, 551, 149318, (2021).
- [25] J. He, G. Liu, L. Wei, & X. Li. Effect of Al doping on the electronic structure and optical properties of germanene. *Molecular Physics*, e2008540, (2021).
- [26] M. M. Monshi, S. M. Aghaei, & I. Calizo. Doping and defect-induced germanene: A superior media for sensing H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> gas molecules. *Surface Science*, 665, 96-102, (2017).
- [27] Q. Pang, Y. Zhang, J. M. Zhang, V. Ji, & K. W. Xu. Electronic and magnetic properties of pristine and chemically functionalized germanene nanoribbons. *Nanoscale*, 3(10), 4330-4338, (2011).
- [28] A. Hattori, K. Yada, M. Araidai, M. Sato, K. Shiraishi, & Y. Tanaka. Influence of edge magnetization and electric fields on zigzag silicene, germanene and stanene nanoribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(10), 105302, (2019).
- [29] V. Sharma, & P. Srivastava. Silicene and Germanene Nanoribbons for Interconnect Applications. In *Nanoelectronic Devices for Hardware and Software Security* (pp. 85-100). CRC Press, (2021).
- [30] V. Sharma, P. Srivastava, & N. K. Jaiswal. Prospects of asymmetrically H-terminated zigzag germanene nanoribbons for spintronic application. *Applied Surface Science*, 396, 1352-1359, (2017).
- [31] A. K. Shiraz, A. Y. Goharrizi, & S. M. Hamidi. The electronic and optical properties of armchair germanene nanoribbons. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 107, 150-153, (2019).
- [32] F. Zhao, Y. Feng, & W. Feng. Germanium-based monoelemental and binary two-dimensional materials: Theoretical and experimental investigations and promising applications. *InfoMat*, 4(11), e12365, (2022).
- [33] S. Trivedi, A. Srivastava, & R. Kurchania. Silicene and germanene: a first principal study of electronic structure and effect of hydrogenation-passivation. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(3), 781-788, (2014).
- [34] N. Bhattacharjee. Multi-colour transient spectroscopy on single wall carbon nanotubes (Master's thesis, Itä-Suomen yliopisto), (2012).

# Chapitre II

*Méthodes de calcul*

# **Partie A**

## ***IIA. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

## IIA.1. Introduction

Avec l'émergence de la mécanique quantique, les physiciens ont pu décrire le comportement des particules comme les électrons, les noyaux et les molécules [1].

L'avènement de la mécanique quantique a rendu possible le calcul et la prédiction des propriétés physico-chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. De fait, les caractéristiques de la matière solide sont entièrement déterminées par la dynamique des électrons de valence et les vibrations cristallines.

La modélisation et la simulation numérique constituent des approches performantes pour calculer ces propriétés. Leur efficacité repose sur la résolution des équations fondamentales de la mécanique quantique, en particulier l'équation de Schrödinger, à l'aide de différents cadres mathématiques [2].

## IIA.2. Equation de Schrödinger

Pour savoir les propriétés physiques d'un système, on doit déterminer son énergie interne  $E$ , donc il faut résoudre l'équation de Schrödinger relative aux états stationnaires :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2A.1)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système qui englobe la totalité des énergies potentielles et cinétiques des particules. Les différentes informations relatives aux constituants du système se trouvent dans la fonction d'onde du système  $\Psi$ . Cet être mathématique englobe les coordonnées des noyaux, des électrons.

Les niveaux d'énergie possibles du système correspondent aux valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien  $H$ , tandis que les fonctions d'onde représentent les vecteurs propres associés à ces valeurs propres.

Soit un système de  $N$  électrons en interaction avec  $M$  noyaux, l'Hamiltonien de l'énergie totale de ce système s'écrit sous la forme :

$$H = T_{tot} + V_{tot} \quad (2A.2)$$

Où  $T_{tot} = T_e + T_n$  : l'énergie cinétique totale du système.

$V_{tot} = V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$  : l'énergie potentielle totale du système.

Donc on obtient :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2A.3)$$

Alors l'équation (2A.3) équivalent à :

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2}\sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} \quad (2A.4)$$

Les électrons sont identifiés par les indices  $i$  et  $j$ , tandis que les noyaux sont désignés par les lettres  $A$  et  $B$ . La masse et la charge du noyau  $A$  sont notées respectivement  $M_A$  et  $Z_A$ . Les grandeurs  $R_{Ai}$ ,  $r_{ij}$  et  $R_{AB}$  représentent respectivement les distances entre un noyau et un électron, entre deux électrons, et entre deux noyaux.

L'Hamiltonien se compose de deux termes d'énergie cinétique : l'un associé aux électrons  $T_e$ , l'autre aux noyaux  $T_n$ . À cela s'ajoutent les différentes énergies potentielles résultant des interactions de Coulomb entre les particules chargées. Ces dernières comprennent : l'interaction attractive entre les électrons et les noyaux  $V_{ne}$ , la répulsion entre électrons  $V_{ee}$ , ainsi que la répulsion entre noyaux  $V_{nn}$ .

On sait que la solution exacte de l'équation de Schrödinger est pratiquement impossible du fait que le nombre de particules est extrêmement grand ( $N$  corps de l'ordre du nombre d'Avogadro  $N_A$ ). Il est donc nécessaire de simplifier les procédures et d'appliquer quelques astuces mathématiques pour obtenir une solution approchée.

### IIA.3. Les Approximations principales

#### IIA.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] permet de simplifier considérablement la résolution de l'équation (2A.4), en supposant que la masse des électrons est négligeable par rapport à celle des noyaux environ 1850 fois plus faible. Cette différence de masse justifie une séparation du mouvement des électrons et des noyaux dans le traitement quantique du système. C'est la raison pour laquelle, on considère que les noyaux sont immobiles par rapport aux électrons et par conséquent leur énergie cinétique est nulle ( $T_n = 0$ ). Pour ce qui est des électrons, ils sont considérés en mouvement dans le potentiel des ions fixes.

L'énergie coulombienne ( $V_{nn}$ ) résultant de la répulsion nucléaire devient une constante. À partir de ces considérations, nous avons simplifié la résolution de l'équation de Schrödinger, nous sommes passé d'un système à  $N$  corps à un système d'un seul corps.

L'hamiltonien inclut uniquement les contributions électroniques et noyaux suivantes :

$$\begin{cases} H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} & (2A.5) \\ H_{noy} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \text{cte} & (2A.6) \end{cases}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger se ramène alors à l'étude de la partie électronique de l'Hamiltonien  $H_{el}$ , ce qui permet de déterminer l'énergie électronique  $E_{el}$  ainsi que la fonction d'onde associée  $\Psi_{el}$ , propres au système des électrons :

$$H_{el}\Psi = E_{el}\Psi \quad (2A.7)$$

Néanmoins ces simplifications s'avèrent insuffisantes pour la résolution de l'équation de Schrödinger qui reste extrêmement complexe car elle dépend de  $3N$  coordonnées spatiales pour un système à  $N$  électrons.

### IIA.3.2. Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

L'approximation de Born-Oppenheimer permet une simplification notable de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, la prise en compte des interactions électron-électron reste un défi majeur. Pour surmonter cette difficulté, Hartree a développé en 1928 une approche innovante consistant à exprimer la fonction d'onde d'un système poly-électronique comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques [4]. Ainsi, la fonction d'onde totale  $\Psi$  peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots + c_N\varphi_N \quad (2A.8)$$

Comme il est impossible de séparer chaque fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, alors on remplace le système réel par un système non interagissant (particules sans interaction) ce qui peut attribuer à chaque électron une orbitale, et par conséquent la fonction d'onde totale peut s'écrire comme un produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (2A.9)$$

En réalité, l'approximation précédente découle du modèle des électrons libres, dans lequel les interactions entre électrons ainsi que leurs spins ne sont pas pris en compte. Bien que cette approche présente l'avantage d'être relativement simple à résoudre, elle souffre de plusieurs limitations :

- Elle fournit des résultats approximatifs, souvent éloignés de la réalité physique.

- Chaque électron est supposé interagir avec une densité de charge incluant sa propre contribution, ce qui est physiquement incorrect.
- La fonction d'onde proposée par Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [5], selon lequel deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même état quantique.

La méthode de Hartree ne tient donc pas compte de la nature fermionique des électrons, qui impose une antisymétrie de la fonction d'onde en cas d'échange de deux particules identiques (spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ ). Pour corriger cette lacune, l'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite, en imposant explicitement cette antisymétrie dans la construction de la fonction d'onde.

En théorie, cette approximation permet d'envisager une solution approchée de l'équation de Schrödinger pour un système quantique à plusieurs électrons. Dans ce cadre, la fonction d'onde polyélectronique est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater [7], une construction mathématique qui garantit l'antisymétrie requise de la fonction d'onde en cas d'échange de deux électrons, conformément au principe d'exclusion de Pauli :

$$\Psi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2A.10)$$

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

Il convient de rappeler que, dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock (HF), les électrons sont traités comme des particules indépendantes évoluant dans un potentiel moyen généré par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Ainsi, les interactions électron-électron instantanées ne sont pas prises en compte, ce qui conduit à négliger les effets de corrélation électronique.

### IIA.3.3. Approximation de Thomas-Fermi

L'approximation de Thomas-Fermi propose une description statistique de la distribution de la densité électronique autour des noyaux. Dans ce modèle, les électrons sont supposés répartis de manière isotrope dans l'espace des phases, et soumis à un potentiel coulombien  $V_e(r)$  généré par l'ensemble des noyaux considérés comme fixes.

Cette approche a permis l'écriture de l'énergie cinétique de ce gaz homogène d'électrons en fonction de sa densité électronique  $\rho(r)$  [8-10] :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2\rho^{\frac{3}{5}}/10m \quad (2A.11)$$

L'équation de Thomas-Fermi n'est pas suffisamment précise, parce que non seulement la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approchée, mais aussi parce qu'elle ne tient pas compte de l'énergie d'échange et de corrélation des électrons. Une première correction a été faite par Paul Dirac en 1930 [11] en introduisant un fonctionnelle d'échange énergétique.

Cet apport restait néanmoins insuffisant, et la méthode continuait de présenter des imprécisions dans de nombreuses applications. Pour y remédier, Carl von Weizsäcker proposa en 1935 une amélioration en introduisant un terme dépendant du gradient de la densité électronique dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [12].

## IIA.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### IIA.4.1. Principe

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche qui permet de décrire les interactions entre électrons à travers leur densité électronique, en utilisant une fonctionnelle c'est-à-dire une fonction dépendant d'une autre fonction. L'objectif est de déterminer une fonctionnelle appropriée reliant la densité électronique à l'énergie totale du système.

Le principe fondamental de la DFT repose sur l'idée que toutes les propriétés d'un système quantique à plusieurs électrons en interaction peuvent être exprimées comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, notée  $\rho_0(r)$ .

Les fondements de cette théorie remontent à 1927, lorsque Thomas et Fermi ont proposé une première formulation reliant l'énergie cinétique à la densité électronique [13]. Par la suite, Dirac introduisit en 1928 [14] une correction liée à l'énergie d'échange, suivie de l'ajout des effets de corrélation par Wigner. Cette approche novatrice permet de remplacer la description classique d'un système de  $N$  électrons, nécessitant  $3N$  coordonnées spatiales, par une densité électronique  $\rho(r)$ , qui ne dépend que de trois variables spatiales.

### IIA.4.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [15]. Le premier théorème affirme qu'il existe une correspondance univoque entre la densité électronique de l'état fondamental,  $\rho(r)$ , et le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  qui agit sur le système. Par conséquent, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons peuvent être déterminées uniquement à partir de  $\rho(r)$ .

Ce théorème permet de reformuler l'énergie totale du système à l'état fondamental comme une fonctionnelle universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2A.12)$$

Ce théorème implique que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental suffit à déterminer l'ensemble des grandeurs physiques du système. Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r + F_{HK}(\rho) \quad (2A.13)$$

Où  $F_{HK}(\rho)$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn. Elle regroupe deux contributions essentielles : l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle due aux interactions de répulsion électron-électron, soit :

$$F_{HK}(\rho) = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2A.14)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn établit que l'énergie exacte de l'état fondamental correspond au minimum global de cette fonctionnelle. La densité qui permet d'atteindre ce minimum est alors la densité exacte de l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2A.15)$$

Par conséquent, toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être formulées comme des fonctionnelles de la densité électronique  $\rho_0$ .

### IIA.4.3. Equations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [16] ont proposé une approche alternative permettant de contourner les difficultés liées au calcul direct de la fonctionnelle exacte de l'énergie. Dans cette méthode, le système réel d'électrons en interaction est remplacé par un système fictif de  $N$  électrons sans interaction, évoluant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , construit de manière à reproduire la même densité électronique que le système réel.

La densité électronique exacte est alors obtenue par la résolution auto-cohérente d'un ensemble d'équations de type Schrödinger à une particule, appelées équations de Kohn et Sham. Ces équations s'écrivent comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2A.16) \\ \rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2A.17) \\ V_{KS} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2A.18) \\ V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2A.19) \end{array} \right.$$

La résolution des équations de Kohn-Sham doit être effectuée de manière auto-cohérente, car le potentiel effectif  $V_{KS}$  dépend de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , laquelle est elle-même déterminée à partir des fonctions d'onde  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Il s'agit donc d'un processus itératif, où la densité est mise à jour à chaque étape jusqu'à convergence.

Une fois la solution auto-cohérente obtenue, l'énergie totale du système peut être calculée à l'aide de l'expression algébrique suivante :

$$E(\rho) = \sum_{occup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2A.20)$$

La principale difficulté de cette approche réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}(\rho)$ , dont l'expression exacte n'est connue que dans le cas particulier d'un gaz d'électrons libres homogène. Pour les systèmes réels, cette fonctionnelle doit donc être approximée, ce qui constitue l'un des principaux défis de la théorie DFT.

#### IIA.4.4. Potentielle d'échange et de corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  est déterminée de manière auto-cohérente, en tenant compte de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif sans interaction (modèle de Kohn-Sham) et le système réel d'électrons en interaction.

Cependant, pour pouvoir exploiter les équations de Kohn-Sham dans les cas concrets, il est nécessaire d'introduire des approximations pour exprimer la fonctionnelle  $E_{XC}(\rho)$ . Les deux principales approches développées à cet effet sont :

- L'approximation de la densité locale (**LDA**), qui suppose que la densité électronique varie lentement et que les propriétés locales peuvent être décrites comme dans un gaz d'électrons homogène.

- L'approximation du gradient généralisé (**GGA**), qui améliore la LDA en prenant également en compte le gradient spatial de la densité électronique.

D'autres méthodes plus avancées, dites non locales, ont également été développées à partir de ces modèles pour améliorer encore la précision des calculs.

Ces différentes approches ont suscité un fort engouement au sein de la communauté scientifique, conduisant à des avancées significatives dans le développement et l'application de la DFT à des systèmes de plus en plus complexes.

### a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*, LDA) [17] constitue la méthode la plus simple pour exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation. Elle repose sur l'hypothèse que, localement, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  varie lentement dans l'espace, de sorte qu'en chaque point  $\vec{r}$ , le comportement du système peut être assimilé à celui d'un gaz d'électrons homogène ayant la même densité locale [18, 19].

Dans ce cadre, le potentiel d'échange-corrélation est considéré comme une grandeur locale, fonction uniquement de la densité en ce point. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation LDA s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2A.21)$$

Le potentiel d'échange-corrélation correspondant est obtenu par dérivation fonctionnelle :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2A.22)$$

L'énergie d'échange-corrélation locale peut être décomposée en deux contributions distinctes :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2A.23)$$

Le terme d'échange, aussi appelé échange de Dirac, admet une expression analytique :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2A.24)$$

En revanche, la partie corrélation  $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  ne possède pas d'expression exacte. Pour pallier cette difficulté, plusieurs paramétrisations de cette fonctionnelle ont été développées à partir de calculs Monte Carlo quantiques de type variationnel [20–23].

### b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour mieux tenir compte de la non-homogénéité de la densité électronique dans les systèmes réels, l'approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) a été introduite. Contrairement à la LDA, la GGA prend en considération non seulement la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , mais aussi son gradient spatial  $\nabla\rho(\vec{r})$ . La fonctionnelle d'échange-corrélation dans cette approche s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2A.25)$$

Plusieurs formulations de la fonctionnelle de corrélation ont été proposées. Parmi les plus utilisées figurent :

- La fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [24],
- La fonctionnelle d'échange de Becke [25],
- Et la fonctionnelle PW91 de Perdew et Wang [26, 27], qui a notamment été employée dans le cadre de cette étude.

L'approximation GGA a démontré une meilleure performance que la LDA, en particulier pour les systèmes magnétiques et les matériaux fortement corrélés. Elle permet une amélioration significative de la précision des calculs : elle tend à réduire les énergies de cohésion et à amplifier les propriétés magnétiques, ce qui la rend plus adaptée à de nombreux cas pratiques.

### c. L'approximation PBE-GGA

Une des approximations utilisées dans la présente thèse est la *PBE-GGA* (*Perdew-Burke-ernzerhof*) [28] dont l'expression de l'échange est :

$$E_{XC}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_X(s) dr \quad (2A.26)$$

Avec  $F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1+bs^2/k}$  est une fonction du radient réduit  $s$

Et  $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho}$  où  $k_f = \sqrt[3]{3\pi^2\rho}$ ,  $k = 0.804$  et  $b = 0.21951$

### IIA.4.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham

L'utilisation du formalisme de Kohn et Sham conduit à la résolution simultanée de trois équations interdépendantes, permettant respectivement de déterminer :

- Le potentiel effectif (équation 2A.18),
- Les orbitales mono-électroniques (équation 2A.16),
- Et la densité électronique (équation 2A.17).

La résolution de cet ensemble nécessite l'introduction d'une base de fonctions servant à représenter la densité  $\rho(r)$ , le potentiel  $V(r)$ , ainsi que les orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i(r)$ , exprimées sous la forme d'un développement linéaire :

$$\Psi_i = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (2A.27)$$

Où  $\phi_\alpha(r)$  désigne les fonctions de base, et  $C_{i\alpha}$  les coefficients de développement associés.

La recherche de ces coefficients s'effectue par minimisation de l'énergie totale, selon l'équation séculaire suivante :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (2A.28)$$

Où  $\mathbf{H}$ : l'hamiltonien de Kohn et Sham, et  $\mathbf{S}$ : la matrice de recouvrement.

La résolution de ce système s'effectue de manière itérative, via un cycle auto-cohérent (illustré à **la figure IIA.1**). Le processus débute par une estimation initiale de la densité de charge  $\rho_{in}$ , qui permet la diagonalisation de l'équation (2A.28). Une nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est ensuite calculée à l'aide de l'équation (2A.17).

Si la convergence n'est pas encore atteinte, une procédure de mélange des densités est appliquée pour générer une densité de charge mise à jour, selon la relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2A.29)$$

où :

- $i$  représente l'indice de l'itération,
- $\alpha$  est un paramètre de mixage.

Ce processus se répète jusqu'à ce que la convergence auto-cohérente soit atteinte, c'est-à-dire lorsque  $\rho_{in} \approx \rho_{out}$ , garantissant la stabilité de la solution.

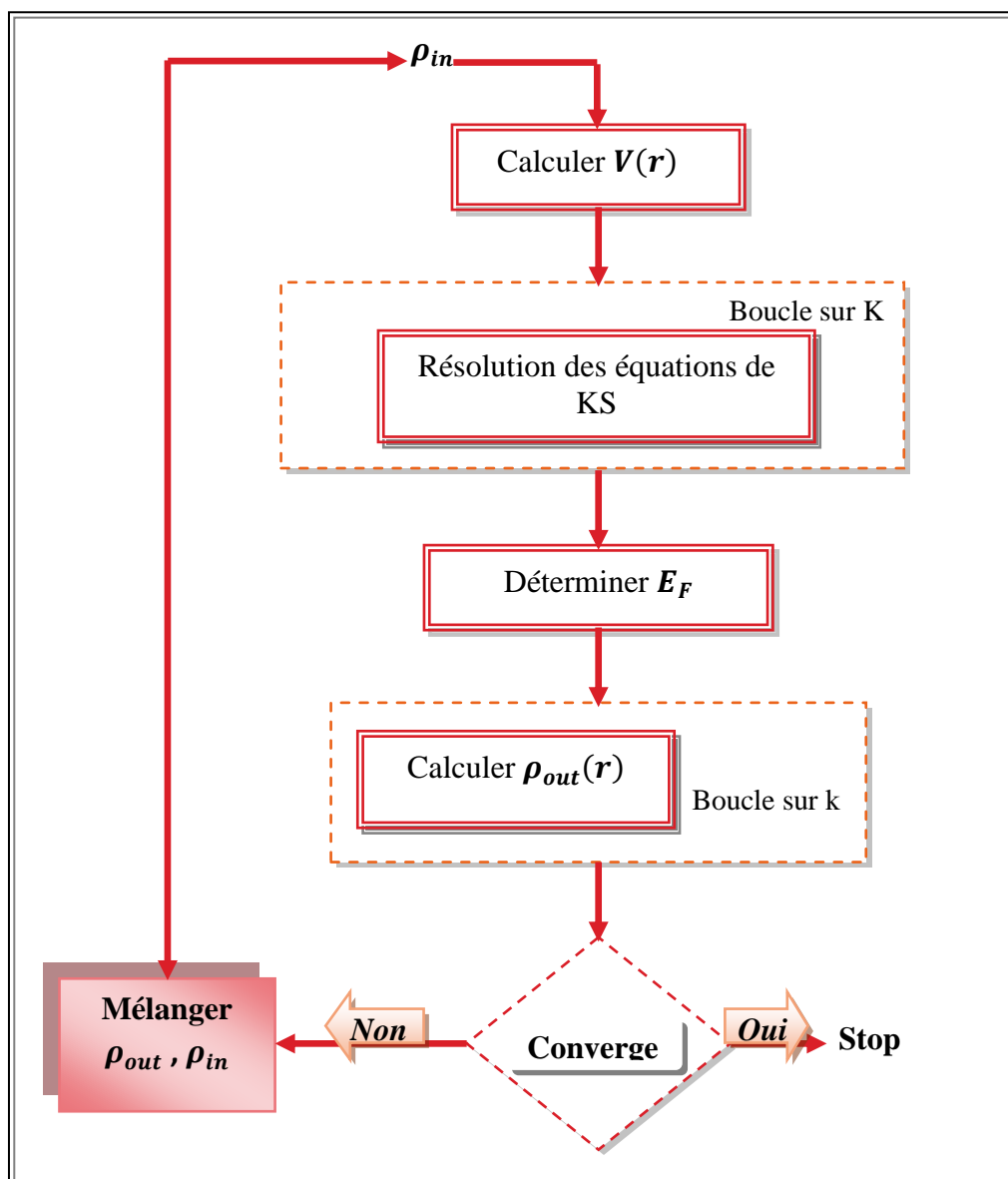


Figure IIA.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

## Références

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
- [2] W. Lovenberg, "Iron-Sulfur Proteins, Vol.II : Molecular Properties" (W. Lovenberg ed.). Academic press, New York - London, 1973b.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [5] W. Pauli, *Z. Physik* **31**, 765 (1925).
- [6] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [8] L.H.Thomas, *Pro. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [9] P.E Lippens, *Matériaux complexes*, Montpellier (1999).
- [10] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73(1928).
- [11] P.A.M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom », *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. **26**, 1930, p. 376-385.
- [12] C.F. von Weizsacker, « Zur Theorie der Kernmassen », *Z. Phys.*, vol. **96**, 1935, p. 431 .
- [13] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927). (b) E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [14] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London* **A117** (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.London* **A118** (1928) 351-361.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys.Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [16] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys.Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [17] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985), (Plenum, NewYork)
- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, (1988) 3098.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, (1992), 6671.
- [20] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, **34**, (1938) 678.
- [21] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, (1980), 1200.
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, (1981) 5048.
- [23] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 566.
- [24] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [28] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.

# Partie B

## *IIB. La méthode des Ondes Planes*

### *Pseudo-Potentiels*

#### *(PW-PP)*

## IIB.1. Introduction

La compréhension des propriétés physiques des matériaux à l'échelle atomique est un défi majeur pour la physique de l'état solide. Pour faire face, on a fait appel aux méthodes de calcul ab initio, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui sont des outils puissants et fiables. Parmi les différentes approches numériques développées pour résoudre les équations de la DFT, la méthode des ondes planes combinée aux pseudo-potentiels occupe une place prépondérante. L'efficacité et la robustesse de cette méthode reposent sur deux éléments clés. D'une part, la base d'ondes planes, définie dans l'espace réciproque, permet une représentation systématique, homogène et aisément contrôlable des fonctions d'onde électroniques dans les systèmes périodiques. D'autre part, l'introduction des pseudo-potentiels permet de simplifier le problème électronique considérablement en remplaçant l'interaction complexe entre les électrons de valence et les noyaux, ainsi que les électrons de cœur par une interaction effective plus lisse et moins coûteuse à simuler numériquement. Ce formalisme a rendu possibles des calculs de structures électroniques et de propriétés matériaux à grande échelle, tout en conservant un bon niveau de précision. Il est aujourd'hui au cœur de nombreux codes de calcul tels que VASP [1], CASTEP [2], Quantum ESPRESSO [3] ou ABINIT [4], et constitue une brique fondamentale dans l'étude théorique des solides, surfaces, interfaces et nanostructures.

## IIB.2. Représentation on ondes planes

### IIB.2.1. Théorème de Bloch

Dans un cristal parfait, par son arrangement atomique de manière périodique dans l'espace, génère un potentiel électronique à périodicité spatiale. Cette symétrie fondamentale permet d'établir le théorème de Bloch [5], essentiel à la physique du solide actuelle, car il permet d'analyser le comportement des électrons dans les matériaux cristallins et décrit la forme de la fonction d'onde d'une particule (électron), Bloch a proposé le en 1928.

Un cristal est défini par un réseau de Bravais caractérisé par des vecteurs de translation  $\mathbf{R}$  tels que :  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  Où  $\mathbf{a}_i$  sont les vecteurs de base du réseau, et  $n_i \in \mathbb{Z}$ .

On considère un potentiel périodique  $V(\mathbf{r})$  tel que  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$  pour tout vecteur de translation  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais.

L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2B.1)$$

C'est le cas de l'équation de Kohn et Sham, la fonction d'onde  $\Psi_i$  peut exprimer comme le produit d'une onde plane  $e^{i.kr}$  par une fonction  $u_i(\vec{r})$  ayant la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i.\vec{k}\vec{r}} \quad (2B.2)$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2B.3)$$

Où  $\vec{k}$  le vecteur d'onde,  $i$  l'indice de bande, et  $\vec{R}$  le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$ , est une fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque du cristal :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2B.4)$$

$\vec{G}$  : un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier).

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par sa formule, la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i.(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2B.5)$$

Dans un solide, les états électroniques sont déterminés par des points  $k$  spécifiques, définis par les conditions aux limites. L'infinité d'électrons est modélisée par une infinité de points  $k$ , mais seuls un nombre fini d'états sont occupés pour chaque valeur de  $k$ . Ces états occupés sont essentiels pour calculer la densité  $n(r)$ , le potentiel  $V(r)$  et l'énergie totale  $E$ . Il en découle que l'obtention de ces valeurs nécessite un nombre infini de calculs en raison de l'infinité des points  $k$ .

Partant du fait que les fonctions d'onde sont identiques pour des points  $k$  équivalents, par une seule fonction d'onde en un point  $k$  unique, la représentation des fonctions d'onde électroniques d'une région donnée peut être restreinte pour fonction d'onde en un seul point  $k$ . Cette propriété Diminué le calcul du potentiel électronique et de l'énergie du solide à la détermination des états électroniques en un nombre fini de points  $k$ .

Afin d'obtenir une bonne approximation du potentiel électronique et de l'énergie totale, diverses méthodes ont été développées. Celles-ci consistent à ne calculer les états

électroniques qu'en un petit nombre de points  $k$  spéciaux à l'intérieur de la zone de Brillouin (ZB). Pour minimiser l'erreur dans le calcul de l'énergie totale lorsque les points  $k$  sont trop peu nombreux, on peut accroître la précision en utilisant un ensemble de points  $k$  plus dense.

### IIB.2.2. Développement sur une base d'ondes planes :

L'idée d'utiliser un développement en ondes planes est pour exprimer les fonctions d'onde  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  dans l'équation (2B.5). En effet, les ondes planes simplifient les calculs grâce à leur formalisme épuré et assurent une représentation exhaustive en constituant une base complète.

Cette décomposition permet une résolution théorique des équations de Kohn et Sham. Cependant, la représentation des fonctions d'onde  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  se heurte à deux difficultés majeures. Premièrement, les vecteurs  $\vec{G}$ , générés par des combinaisons linéaires des vecteurs du réseau réciproque, sont en nombre infini. Deuxièmement, les vecteurs  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin sont également infinis.

Pour modéliser les fonctions d'onde électroniques, la taille de la base d'ondes planes est un paramètre crucial, déterminé par une énergie de coupure (*cutoff*). Cette énergie  $E_{cut}$  correspond à l'énergie cinétique maximale des ondes planes incluses dans le calcul, selon la condition :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2B.6)$$

Le choix de  $E_{cut}$  dépend du système étudié, notamment du pseudo-potential utilisé pour décrire les interactions cœur-valence. Une valeur trop faible conduit à une description imprécise des fonctions d'onde et de la densité électronique, faute d'un nombre suffisant d'ondes planes. À l'inverse, une valeur trop élevée augmente considérablement le temps de calcul. Il est donc essentiel de trouver un compromis réaliste, assurant à la fois une convergence satisfaisante de l'énergie totale et une efficacité numérique acceptable. L'utilisation d'une base d'ondes planes pour le développement des fonctions d'ond offre plusieurs avantages déterminants :

- **Uniformité spatiale :** Les ondes planes assurent une description homogène de l'espace, évitant ainsi les biais liés à la superposition de bases.
- **Efficacité numérique :** Elles permettent une exploitation optimisée des transformées de Fourier rapides (FFT) pour passer entre l'espace direct et l'espace

réciproque, bénéficiant d'algorithmes hautement performants sur les architectures de calcul modernes.

- **Maîtrise de la convergence** : La précision des propriétés physiques peut être systématiquement améliorée en augmentant le nombre d'ondes planes, offrant un contrôle aisé de la convergence.
- **Simplicité des opérations** : Le calcul des forces et des éléments de matrice  $y$  est plus direct, simplifiant ainsi les implémentations numériques.

Ces atouts font des bases d'ondes planes un choix privilégié pour l'étude des propriétés de la matière condensée. C'est pourquoi nous avons retenu cette approche dans ce travail.

### IIB.2.3. Energie de coupure

L'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) constitue un paramètre clé dans les calculs *ab initio*, définissant la dimension de la base d'ondes planes nécessaire à la description précise des fonctions d'onde électroniques dans les systèmes cristallins. Ce seuil énergétique contrôle directement le nombre de composantes de Fourier incluses dans le développement, influençant ainsi à la fois la précision des résultats et le coût computationnel. Plus précisément, elle fixe l'énergie cinétique maximale des ondes planes incluses dans cette base. Seules les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure ou égale à cette valeur  $E_{cut}$  sont retenues pour le calcul. En termes physiques, cette condition équivaut à sélectionner un sous-ensemble fini de vecteurs ( $G$ ) du réseau réciproque dans le développement de Fourier des fonctions d'onde électroniques.

La détermination de l'énergie de coupure est un **compromis essentiel** entre la précision des résultats et le coût computationnel :

- **Si  $E_{cut}$  est trop bas** : La base d'ondes planes est insuffisante pour décrire correctement les fonctions d'onde, en particulier celles qui varient rapidement (par exemple, près des noyaux atomiques). Cette approximation introduit des écarts non négligeables dans le calcul des grandeurs physiques fondamentales, à savoir, comme l'énergie totale du système, les forces interatomiques et les propriétés électroniques. Les résultats ne sont pas fiables.
- **Si  $E_{cut}$  est trop élevé** : La base d'ondes planes devient très grande, augmentant considérablement le nombre de calculs nécessaires. Cela se traduit par des temps de calcul excessivement longs et une consommation importante de ressources informatiques, sans toujours apporter un gain de précision proportionnel.

Étant donné ce compromis, une étude de convergence par rapport à l'énergie de coupure est impérative pour tout nouveau système ou tout nouveau type de calcul. Cette étude consiste à refaire les calculs en augmentant progressivement  $E_{cut}$  et à observer comment la propriété d'intérêt varie par exemple, l'énergie totale. L'énergie de coupure « optimale » correspond à la valeur au-delà de laquelle la propriété calculée atteint une convergence satisfaisante, c'est-à-dire qu'une augmentation supplémentaire de  $E_{cut}$  n'entraîne plus d'amélioration significative de la précision des résultats, tout en engendrant une hausse disproportionnée du temps de calcul.

### IIIB.2.3. Échantillonnage de la zone de Brillouin

Conformément au théorème de Bloch, les propriétés électroniques d'un cristal sont décrites par des états de Bloch, chacun défini par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  appartenant à la zone de Brillouin. En principe, le calcul de grandeurs physiques telles que l'énergie totale, la densité électronique ou les forces atomiques nécessiterait une intégration sur une infinité de points  $\mathbf{k}$  dans cette zone.

Cependant, il n'est pas réalisable, en pratique, d'effectuer une infinité de calculs. Pour contourner cette limitation, la zone de Brillouin est échantillonnée à l'aide d'un ensemble fini de points  $\mathbf{k}$ , choisis de manière à représenter fidèlement les propriétés électroniques du système. Les calculs sont ensuite effectués sur ces points, et les résultats sont pondérés puis extrapolés pour estimer l'intégrale sur l'ensemble de la zone.

Parmi les techniques d'échantillonnage, celle développée par Monkhorst et Pack en 1976 est plus fréquemment et essentiellement utilisée dans le code de calcul VASP. Elle consiste à définir un ensemble uniforme de points  $\mathbf{k}$  de cette manière :

$$\vec{\mathbf{k}} = u_p \vec{\mathbf{b}}_1 + u_r \vec{\mathbf{b}}_2 + u_s \vec{\mathbf{b}}_3 \quad (2B.7)$$

Avec  $\vec{\mathbf{b}}_1$ ,  $\vec{\mathbf{b}}_2$ ,  $\vec{\mathbf{b}}_3$  les vecteurs de base du réseau réciproque, et  $u_p$ ,  $u_r$ ,  $u_s$  sont des coefficients déterminés par la formule :

$$u_r = \frac{2r - q_r - 1}{2q_r} \quad (2B.8)$$

Où  $r = 1, 2, 3, \dots, q_r$  et  $q_r$  représente le nombre de points  $\vec{\mathbf{k}}$  dans la direction  $\vec{\mathbf{r}}$ .

Il est essentiel de vérifier la convergence des résultats numériques en fonction de la densité de points  $\mathbf{k}$  utilisée, afin de garantir la précision des propriétés calculées.

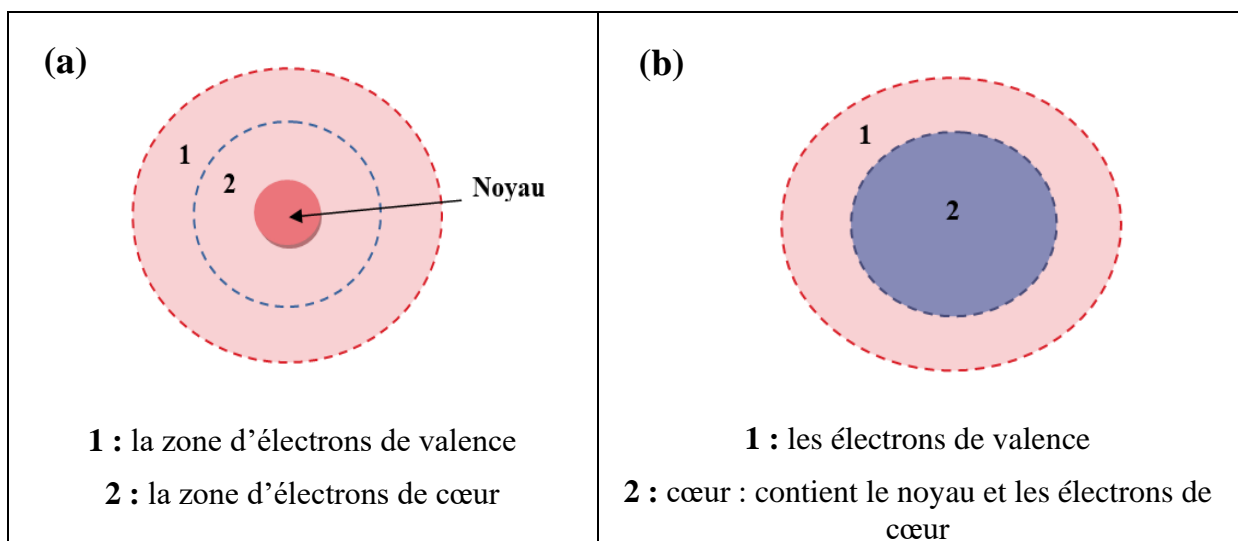
### IIIB.3. Les pseudo-potentiels

### IIIB.3.1. Notion de pseudo-potentiel

#### IIIB.3.1.1. Principe du pseudo-potentiel (approximation du cœur gelé)

En physique des solides, seuls les électrons de valence interviennent dans la formation des liaisons chimiques, qui conditionnent les propriétés physiques et chimiques d'un matériau. En revanche, les électrons de cœur, fortement localisés autour du noyau, restent inertes : leur comportement est peu influencé par l'environnement cristallin, et ils ne participent pas aux interactions chimiques. Cette observation justifie l'approximation dite du *cœur gelé*, dans laquelle seuls les électrons de valence sont explicitement pris en compte, tandis que les effets des électrons de cœur sont intégrés de manière effective à travers un pseudo-potentiel.

De plus, les électrons de cœur présentent de fortes oscillations près du noyau, ce qui les rend difficiles à représenter efficacement à l'aide d'une base d'ondes planes. Pour simplifier les calculs, on regroupe donc ces électrons avec le noyau pour former un ion rigide, dont les états électroniques internes restent inchangés, quel que soit l'environnement chimique ou cristallin. Cette simplification constitue le fondement de l'*approximation du cœur gelé (frozen-core approximation)* [6].



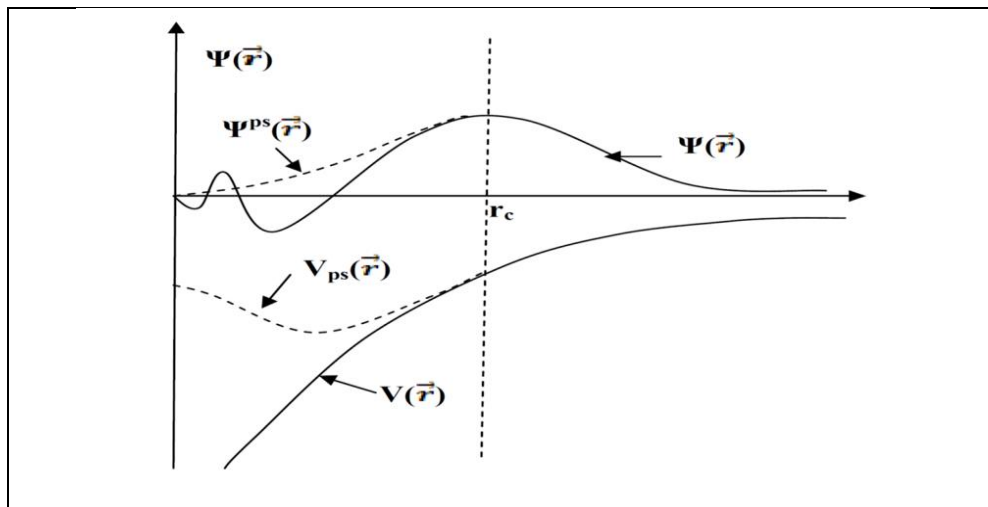
*Figure IIB.1 : (a) la structure d'un atome réel, et (b) représentation de l'atome dans le cadre de l'approximation de cœur gelé*

#### IIIB.3.1.2. Construction et schématisation d'un pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel est un outil essentiel permettant de représenter efficacement l'effet combiné du noyau atomique et des électrons de cœur sur les électrons de valence. Il facilite la modélisation des systèmes électroniques tout en permettant une description quantique rigoureuse des interactions, notamment dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette approche a prouvé son efficacité dans l'étude de

nombreux types de matériaux, en fournissant des résultats fiables tout en réduisant significativement le coût computationnel [7].

Dans les calculs pratiques, les électrons de valence sont décrits à l'aide de pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  plutôt que par leurs fonctions d'onde réelles  $\Psi(\vec{r})$ , comme illustré à la figure IIB.2. À l'extérieur d'un rayon de coupure  $r_c$  autour du noyau, on impose l'égalité  $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$ . En revanche, à l'intérieur de cette sphère, la pseudo-fonction d'onde est lissée de manière à éliminer les oscillations rapides et les nœuds liés à l'orthogonalité des fonctions d'onde avec les états de cœur [8].



**Figure IIB.2 :** Illustration schématique du potentiel tout-électron (courbes pleines) et du pseudo-potential (courbes en pointillés), accompagnés de leurs fonctions d'onde respectives.

Les pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues présentent l'avantage d'être facilement représentables à l'aide d'un nombre réduit d'ondes planes dans l'espace de Fourier, ce qui permet de diminuer significativement le coût des calculs numériques. Les potentiels sont traités de manière analogue : le pseudo-potential est construit de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde reproduise la même énergie propre que la fonction d'onde de valence réelle. Les interactions entre les électrons de valence et les ions, ces derniers regroupant le noyau et les électrons de cœur intègrent plusieurs contributions : l'interaction de Coulomb (entre les électrons de valence et le noyau partiellement masqué par les électrons de cœur), la répulsion issue du principe de Pauli, ainsi que les effets d'échange.

Le rayon  $r_c$  définit la limite de la région du cœur atomique. Plus ce rayon est élevé, plus la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potential associés présentent une variation douce, ce qui facilite leur représentation numérique.

Pour être considéré comme valide, un pseudo-potential doit satisfaire à plusieurs critères essentiels. Premièrement, il doit être additif, signifiant que le pseudo-potential total

d'un système comportant plusieurs atomes doit être simplement la somme des pseudo-potentiels individuels de chaque atome. Deuxièmement, la transférabilité est cruciale : le même pseudo-potentiel devrait pouvoir être utilisé avec précision pour un atome donné dans différents environnements chimiques ou matériaux. Enfin, un pseudo-potentiel est jugé doux s'il permet de décrire les fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes, ce qui a pour avantage de diminuer significativement le coût computationnel des simulations.

### **IIB.3.2. Types de pseudo-potentiels**

Au fil du temps, différentes approches ont vu le jour pour construire ces pseudo-potentiels, chacune avec ses propres avantages et limites.

Le choix du type de pseudo-potentiel dépend de plusieurs facteurs : les objectifs du calcul, les propriétés physiques à analyser, la nature des éléments chimiques impliqués, ainsi que les ressources numériques disponibles. Une compréhension approfondie des principes associés à chaque type de pseudo-potentiel est essentielle pour garantir la fiabilité et la précision des simulations en physique du solide.

#### **IIB.3.2.1. Pseudo-potentiels à norme conservée (NCPs)**

Les pseudo-potentiels à norme conservée (NCPs) représentent la première génération de pseudo-potentiels *ab initio* qui a connu un succès généralisé dans les calculs de structure électronique des solides. Ces pseudo-potentiels ont été élaborés selon la méthode proposée par Hamann, Schlüter et Chiang [9], puis généralisée de manière systématique par Bachelet et collaborateurs [10]. Ils sont associés à une famille de pseudo-fonctions d'onde normalisées, conçues pour reproduire fidèlement les propriétés électroniques de valence. Introduits à la fin des années 1970, ces pseudo-potentiels ont marqué une avancée majeure en permettant des simulations numériques plus efficaces, sans compromettre la précision des résultats.

L'efficacité des pseudo-potentiels s'est nettement améliorée au fil du temps, guidée par des objectifs précis visant à optimiser la précision et les performances des simulations. Un pseudo-potentiel doit, tout d'abord, être aussi doux que possible, c'est-à-dire permettre une représentation de la pseudo-fonction d'onde avec un nombre minimal d'ondes planes, réduisant ainsi le coût computationnel. Il doit également être hautement transférable, ce qui signifie qu'un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique donnée doit rester valable dans d'autres environnements électroniques. Cela garantit que les résultats obtenus dans un solide où le potentiel cristallin diffère nécessairement de celui d'un atome isolé

demeurent fiables. Enfin, la densité de charge obtenue à partir de la pseudo-fonction d'onde doit reproduire avec une grande précision celle construite à partir de la fonction d'onde réelle des électrons de valence, assurant ainsi la validité physique du modèle.

La première étape de la construction d'un pseudo-potentiel consiste à déterminer les énergies propres et les états électroniques d'un atome isolé dans son état fondamental. Cela permet d'extraire la composante radiale  $R_{nl}(\vec{r})$  des orbitales atomiques, caractérisée par les nombres quantiques  $n$  et  $l$ . À partir de cette fonction d'onde réelle, on construit une pseudo-fonction d'onde  $\Psi_l^{ps}(\vec{r})$ , plus douce, c'est-à-dire sans nœuds et moins oscillante, afin de simplifier les calculs pour les électrons de valence.

Dans le cadre des pseudo-potentiels à norme conservée, cette pseudo-fonction d'onde doit satisfaire plusieurs conditions essentielles :

- ✓ Les valeurs propres de l'hamiltonien associées aux pseudo-fonctions d'ondes  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  et aux fonctions d'ondes réelles  $\Psi(\vec{r})$  sont égales :

$$\varepsilon_{nl}^{ps} = \varepsilon_{nl} \quad (2B.9)$$

- ✓ À l'extérieur de sphère de rayon  $r_c$  (région de cœur), les fonctions d'onde réelles  $\Psi(\vec{r})$  et les pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  sont égales :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^{ps}(\vec{r}) \quad \text{pour } r > r_c \quad (2B.10)$$

- ✓ La pseudo-fonction d'onde  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$ , est non pas oscillante et ne possède pas des nœuds.
- ✓ Au voisinage du noyau, le pseudo-potentiel ne doit pas diverger. On résout ce problème par le concept de la conservation de la norme c-à-d la densité de charge à l'intérieure de la sphère de rayon  $r_c$ , est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\Psi^{ps}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (2B.11)$$

### IIB.3.2.2. Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservée

#### ➤ Les pseudopotentiels de Troullier et Martins :

Pour construire des pseudo-potentiels à norme conservée, Troullier et Martins ont proposé une paramétrisation pour des pseudo-potentiels à norme conservées. À l'intérieur du rayon de coupure, ils la décrivent via une fonction analytique qui suit une dépendance en  $r^l$  pour les petites valeurs de  $r$  et qui est délibérément sans nœuds, les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital ( $l$ ) ont la forme suivante dans la région du cœur :

$$\begin{cases} \phi_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} & \text{pour } r \leq r_c^l \\ \phi_l^{ps}(r) = \phi_{nl}(r) & \text{pour } r \geq r_c^l \end{cases} \quad (2B.12)$$

$$\text{Où} \quad p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2B.13)$$

Les coefficients  $c_n$  du  $p(r)$  polynôme sont déterminés en respectant ces conditions, premièrement, La conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$\int_{r < r_c^l} (\phi_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c^l} (\phi_{nl}(r))^2 dr \quad (2B.14)$$

Et deuxièmes, la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r = r_c$  :

$$p(r_c^l) = \ln \left[ \frac{p(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (2B.15)$$

$$p'(r_c^l) = \frac{p'(r_c^l)}{p(r_c^l)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (2B.16)$$

$$p''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_{eff}(r_c^l) - \epsilon_{nl}) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l) - [p'(r_c^l)]^2 \quad (2B.17)$$

$$p^{(3)}(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2} V_{eff}'(r_c^l) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p''(r_c^l) - 2p'(r_c^l)p''(r_c^l) \quad (2B.18)$$

$$\begin{aligned} p^{(4)}(r_c^l) &= \frac{2m}{\hbar^2} V_{eff}''(r_c^l) - \frac{4(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l) + \frac{4(l+1)}{r_c^l} p''(r_c^l) \\ &\quad - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l)p^{(3)}(r_c^l) - 2[p''(r_c^l)]^2 - 2p'(r_c^l)p^{(3)}(r_c^l) \end{aligned} \quad (2B.19)$$

Dernière, l'annulation de la dérivée première des pseudo-fonctions d'ondes pour  $r = 0$ , qui se transforme à la condition :

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (2B.20)$$

Cette approche est destinée à obtenir des pseudo-potentiels bien lisses.

➤ **Les pseudopotentiels de Hartwigzen-Goedecker-Hutter :**

Les pseudo-potentiels développés par Bachelet-Hamann-Schlüter ont vu leur forme analytique légèrement révisée par Hartwigsen, Goedecker et Hutter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [10] est aussi utilisée dans leur construction [11].

On exprime la partie locale du pseudo-potentiel comme suit :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left( \frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}} \right) + \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] \times \left[ c_1 + c_2 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + c_3 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + c_4 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right] \quad (2B.21)$$

Où  $erf$  représente la fonction d'erreur, et  $Z_{ion}$  correspond à la charge ionique du cœur atomique, c-à-d la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel s'écrit :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (2B.22)$$

Dans cette expression,  $Y_{l,m}$  désigne les harmoniques sphériques, et  $l$  correspond au moment angulaire.

La forme des projecteurs  $p_i^l(r)$  est de type Gaussien :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} e^{\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}}{p_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma(l+(4i-1)/2)}} \quad (2B.23)$$

Avec  $\Gamma$  c'est la fonction Gamma.

Dans cette approche de construction, les paramètres du pseudo-potentiel sont déterminés par un processus de minimisation. Ce processus vise à réduire les écarts entre les valeurs propres et les charges, tant pour l'atome réel que pour le pseudo-atome, à l'intérieur de la région du cœur. Une particularité notable de ce pseudo-potentiel est sa capacité à ajuster ces paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges obtenues via des calculs "tous électrons". Il ne s'agit donc pas d'un simple ajustement (fit) analytique ou numérique qui reproduirait des pseudo-fonctions déjà construites, mais bien d'une détermination directe basée sur les données fondamentales de l'atome.

### II.B.3.2.3. Les pseudo-potentiels -ultra soft- de Vanderbilt

En 1990 Vanderbilt [12] a proposé un nouveau concept de la norme conservée, sous le nom de « pseudo-potentiel ultra doux ». Par suite de difficultés de construire des pseudo-potentiels à norme conservée pour les éléments des premières rangées de la classification périodique parce que les orbitales de valence de ces éléments sont souvent très localisées. Dans certains cas, cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudo-potentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes.

Cette approche garantit la précision des calculs grâce à une transformation qui reformule le problème en utilisant une base de fonctions lisses. Pour compenser, des fonctions auxiliaires sont ajoutées autour de chaque noyau afin de reproduire les variations abruptes de la densité électronique. Ce changement a pour effet de réduire l'énergie de coupure nécessaire à la description des orbitales localisées, car il permet d'utiliser un rayon de coupure plus grand que celui des pseudo-potentiels à norme conservée. Par rapport à ces

derniers, le pseudo-potentiel ultra-doux offre une nette amélioration en termes de précision et de douceur des fonctions d'onde. Néanmoins, L'utilisation de la méthode des pseudo-potentiels de Vanderbilt n'est pas sans défauts. Sa génération peut s'avérer complexe, et pour certains matériaux, notamment ceux avec un moment magnétique prononcé, la transférabilité des pseudo-potentiels obtenus n'est pas toujours garantie. Cela explique la nécessité d'utiliser deux fois plus de projecteurs pour construire le pseudo-potentiel.

#### IIB.3.2.4. Le formalisme PAW

La méthode PAW [16, 17] [13,14] se caractérise par l'utilisation de deux types de fonctions de base distinctes, adaptées à différentes régions de l'espace. Des fonctions d'ondes atomiques partielles sont employées à l'intérieur des noyaux, tandis qu'un ensemble d'ondes planes est utilisé pour la région interstitielle. Cette division de l'espace est essentielle en raison du comportement varié du potentiel effectif perçu par les électrons de valence.

Dans la région interstitielle, où la densité électronique est faible, une description satisfaisante des états de valence peut être obtenue avec un nombre limité d'ondes planes. À l'opposé, près des noyaux, les fonctions d'onde oscillent rapidement, provoquant des variations importantes de la densité de charge électronique totale. Ces variations entraînent des composantes à grands vecteurs d'onde dans la décomposition de Fourier du potentiel, ce qui rend l'approche par ondes planes moins efficace dans cette zone.

### IIB.4. Outils de calculs

#### IIB.4.1. Le code VASP

Parmi la diversité des logiciels implémentant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tels que *WIEN2k*, *Quantum ESPRESSO*, *CASTEP*, *GAUSSIAN*, *ABINIT* ou *Elk*, chaque code possède des spécificités qui le rendent plus adapté à certains domaines (chimie quantique, physique des matériaux, etc.), avec des performances variables en termes de précision et d'efficacité numérique.

Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) comme d'outil de calcul. Ce code est un logiciel commercial développé par l'Université de Vienne en Autriche [15], qui est permettant d'effectuer des calculs basés sur DFT en utilisant la méthode du Pseudo-Potentiel (PP) avec un ensemble de base d'ondes planes PAW (Projected Augmented Waves) [16].

La fiabilité des simulations DFT repose sur le contrôle rigoureux de plusieurs paramètres clés. L'énergie de coupure  $E_{cut}$  et la densité de la grille  $k$  (générée via le schéma de Monkhorst-Pack) doivent être soigneusement optimisés pour assurer la convergence des propriétés physiques tout en maintenant un coût computationnel acceptable. Ces réglages influencent directement la précision des grandeurs calculées (énergie totale, forces atomiques, structure électronique), comme nous l'avons systématiquement vérifié dans nos travaux. La maîtrise de ces paramètres constitue une étape essentielle pour obtenir des résultats physiquement pertinents.

#### IIB.4.2. Les fichiers principaux du code VASP

Pour réaliser un calcul avec le code VASP vous devez préparer plusieurs fichiers d'entrée essentiels. Ces fichiers indiquent à VASP ce qu'il doit calculer, comment le faire, et décrivent le système que vous étudiez.

##### *Les Fichiers d'entrée :*

On a besoin de quatre fichiers d'entrée essentiels et nécessaires pour presque tous les calculs sont :

❖ **INCAR** : « *Type de calcul et paramètres du calcul* »

Est le fichier principal. Il contient les paramètres essentiels du calcul demandé.

❖ **KPOINTS** : « *Grille de points  $k$  utilisée* »

Contient la grille  $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$  de points de  $k$  utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin ZB.

❖ **POSCAR** : « *Positions initiales des atomes* »

Inclue le type du réseau de la maille directe du matériau, les paramètres de maille et les composantes des vecteurs fondamentaux, le type d'atomes de cette structure et leurs positions dans cette maille.

❖ **POTCAR** : « *Contient les pseudo-potentiels utilisés* »

Contient les pseudo-potentiels des types d'atomes suivant l'approximation LDA ou GGA choisie.

##### *Les Fichiers de sortie :*

Parmi les principaux fichiers de sortie, on notera :

❖ **OUTCAR** : Listage du calcul, informations générales ...

❖ **OSZICAR** : Itérations électroniques et ioniques, utile pour suivre la convergence du calcul.

❖ **WAVECAR** : fichier binaire contenant la fonction d'onde finale.

❖ **CHGCAR** : densité électronique finale discrétisée sur une grille.

- ❖ **CONTCAR**: structure finale.
- ❖ **DOSCAR**: Densité d'états.
- ❖ **EIGENVAL** : Valeurs propres de l'hamiltonien pour chaque bande et pour chaque point k.
- ❖ **vasprun.xml** : Ce fichier contient toutes les informations précédentes, sauf la densité électronique et la fonction d'onde, mais au format xml. Il est utilisé par certains outils de post-traitement, le langage xml rendant sa lecture plus facile que celle du fichier OUTCAR.

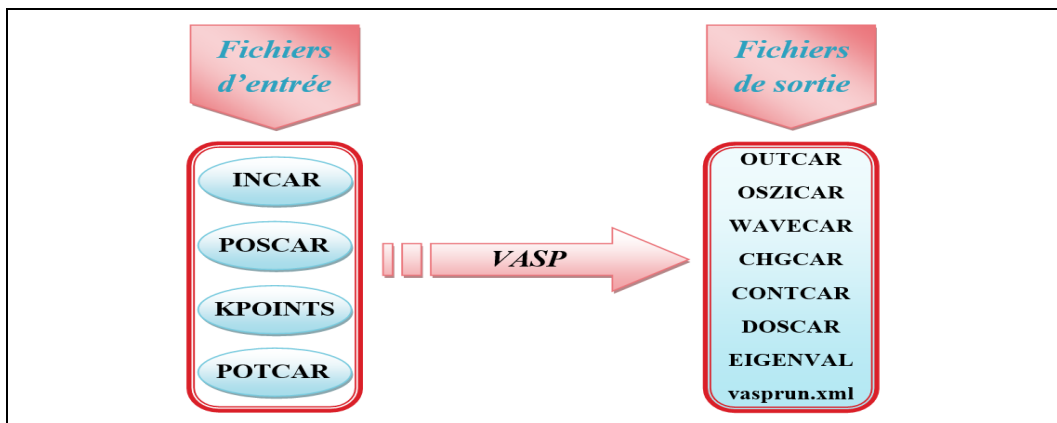


Figure IIB.3 : Schéma d'un organigramme de calcul avec le code VASP

<p>Documentation : <a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/INCAR_file.html">http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/INCAR_file.html</a></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px dashed gray; padding: 5px;"> <p><b>INCAR</b></p> <p>Ionic relaxation PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS</p> <p>Ionic relaxation NSW = 200 ISIF = 2 IBRION = 2 EDIFFG = -0.01</p> <p>smearing ISMEAR = 0 SIGMA = 0.05</p> </div> <div style="border: 1px dashed gray; padding: 5px;"> <p><b>INCAR</b></p> <p>Single Point PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS</p> <p>Ionic relaxation NSW = 0</p> <p>smearing ISMEAR = -5</p> </div> <div style="border: 1px dashed gray; padding: 5px;"> <p><b>INCAR</b></p> <p>DOS calculation PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 ICHARG = 11 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS</p> <p>Ionic relaxation NSW = 0</p> <p>DOS parameters EMIN = -40. EMAX = 10 NEDOS = 600</p> <p>smearing ISMEAR = -5</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> <li>● choix de la fonctionnelle de la densité</li> <li>● base d'ondes planes : <i>cutoff</i></li> <li>● Précision du calcul</li> </ul> <p>ensemble des mots clefs <a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/wiki/index.php/Category:INCAR">http://cms.mpi.univie.ac.at/wiki/index.php/Category:INCAR</a></p>	<p>Documentation : <a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POTCAR_file.html">http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POTCAR_file.html</a> et <a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Pseudopotentials_supplied_with_VASP_package.html">http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Pseudopotentials_supplied_with_VASP_package.html</a></p> <p><b>POTCAR</b></p> <pre>PAM_PBE 0 08Apr2002 6.0000000000000000 parameters from PSECTR are: VRRFIN = 0: s2p4 LEACH = PE EATOM = 432.3788 Ry 31.7789 Ry</pre> <ul style="list-style-type: none"> <li>← pseudo potentiel PAW de l'oxygène</li> <li>← Nombre d'électrons de valence</li> <li>← configuration électronique de valence</li> <li>← fonctionnelle utilisée pour construire le pseudopotentiel</li> <li>← <i>cutoff</i> minimal conseillé pour cet atome</li> </ul>
<p>documentation : <a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POSCAR_file.html">http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POSCAR_file.html</a></p> <pre>POSCAR Li2O CFC 1.0 4.619 0.0 0.0 0.0 4.619 0.0 0.0 0.0 4.619 Li O 4 8 Direct 0.0 0.0 0.0 0.5 0.5 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5 0.0 0.5 0.25 0.25 0.25 0.25 0.75 0.25 0.75 0.25 0.25 0.75 0.75 0.25 0.25 0.25 0.75 0.25 0.75 0.75 0.75 0.25 0.75 0.75 0.75 0.75</pre> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ titre</li> <li>→ scaling factor</li> <li>→ vecteurs de la maille dans un repere cartésien</li> <li>→ types d'atomes</li> <li>→ nombre d'atomes de chaque type</li> <li>→ Systeme de coordonnees</li> <li>→ 4 atomes de lithium</li> <li>→ 8 atomes d'oxygène</li> </ul> <p>En sortie le fichier CONTCAR est écrit avec le même format.</p>	<p>documentation : <a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/KPOINTS_file.html">http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/KPOINTS_file.html</a></p> <p><b>KPOINTS</b></p> <pre>grille 6x6x6 0 Gamma 6 6 6 0 0 0</pre> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ titre</li> <li>→ 0 = grille automatique</li> <li>→ centre sur le point gamma</li> <li>→ nombre de points par direction</li> <li>→ decalage vs origine</li> </ul>

Figure IIB.2 : Exemple des fichiers d'entrée [17]

## Références

- [1] [Http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)
- [2] [Http://www.castep.org/Main/HomePage](http://www.castep.org/Main/HomePage)
- [3] [Https://www.quantum-espresso.org/](https://www.quantum-espresso.org/)
- [4] [Https://www.abinit.org](https://www.abinit.org)
- [5] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, Z. Physik 52, 555-600 (1928).
- [6] U. von Barth, C. D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, Phys. Rev. B 21, 2222-2228 (1980).
- [7] JUN Cheng « Intégration monolithique de matériaux III-V » ; Ecole centrale de Lyon ,2011.
- [8] A. Zaoui and F. El Haj Hassan, J. Phys. : Condens. Matter 13 253 (2001).
- [9] D.R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys.Rev. Lett.43,1494(1981)
- [10]G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schluter, Phys. Rev.B28,4199(1982)
- [11]C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [12]D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 10142 (1993).
- [13]P. Blöchl, Phys. Rev. B 50, (1994) 17953.
- [14]G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, (1999) 1758.
- [15]G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54, (1996) 1169.
- [16]Georg Kresse and D Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. Physical Review B, 59(3) :1758, 1999.
- [17]<https://cmp.univie.ac.at/research/vasp/>

## Chapitre III

*Résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Les matériaux bidimensionnels (2D) représentent un domaine frontière de la physique de la matière condensée, où le germanène (Ge) émerge comme un système prometteur. Son architecture atomique unique, caractérisée par un motif hexagonal gondolé, lui confère des propriétés électroniques et optiques remarquables.

Ce chapitre présente une étude systématique du germanène 2D et de ses nanorubans (GeNRs) par des simulations DFT. Notre investigation couvre les propriétés structurales, vibrationnelles, électroniques et optiques de ces systèmes, avec un accent particulier sur l'effet des terminaisons de bord (H, F, Cl, Br, I). L'objectif est d'établir des relations structure-propriétés précises et d'identifier des voies de fonctionnalisation pour des applications ciblées en nanoélectronique et photonique.

### III.2. Détails des calculs

Pour étudier les propriétés physiques du germanène 2D et de ses nanorubans (GeNRs), nous avons utilisé le code de calcul Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [1, 2], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3, 4]. Les calculs ont été réalisés dans l'approximation des ondes planes (PW), avec des pseudo-potentiels de type Projector Augmented Wave (PAW) [5] pour décrire les interactions des électrons de cœur. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] via la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [7]. Une énergie de coupure cinétique de 500 eV a été appliquée pour l'optimisation géométrique.

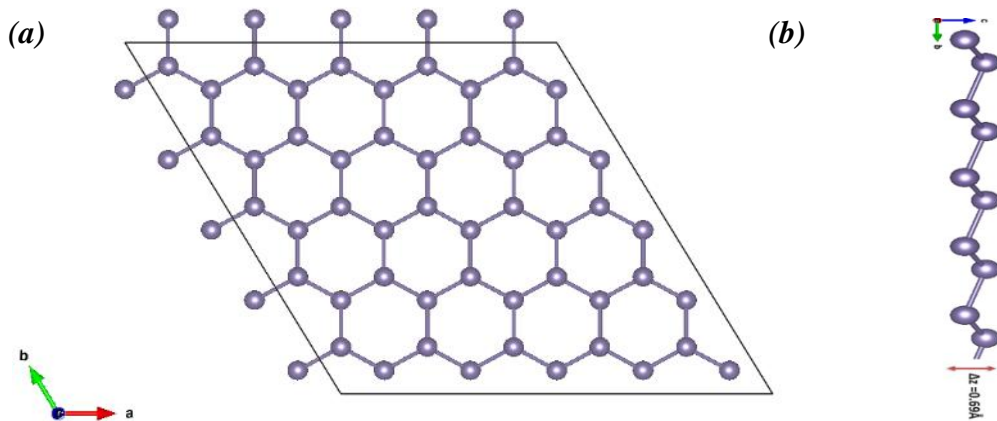
L'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB) a été effectué à l'aide d'une grille de points  $k$  centrée sur le point  $\Gamma$  de dimensions  $12 \times 12 \times 1$  pour le germanène 2D, et de  $12 \times 1 \times 112 \times 1 \times 1$  pour les nanorubans (GeNRs). Pour les propriétés électroniques et optiques, une grille plus dense de 1296 points  $k$  a été utilisée. Afin d'éviter les interactions artificielles entre les répliques périodiques, un espace vide de 15 Å a été maintenu le long de l'axe  $x$ . Des espacements (vides) plus importants (35 Å pour les ZGeNRs et 32,33 Å pour les AGeNRs) ont été appliqués le long de l'axe  $y$ .

Une largeur d'élargissement (smearing) de 0,05 eV a été utilisée pour gérer les occupations partielles des états électroniques, et la convergence géométrique a été assurée avec une force maximale par atome inférieure à  $(-1 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA})$ .

Pour les propriétés vibrationnelles, nous avons appliqué une méthode directe utilisant une grande supercellule de  $5 \times 5 \times 1$  et une grille de points  $k$  de  $2 \times 2 \times 1$  pour échantillonner efficacement la zone de Brillouin (ZB). Nous avons imposé des critères de convergence stricts pour l'énergie ( $10^{-8}$  eV) et la force ( $-1 \times 10^{-2}$  eV/Å) afin de garantir la précision de notre analyse vibrationnelle.

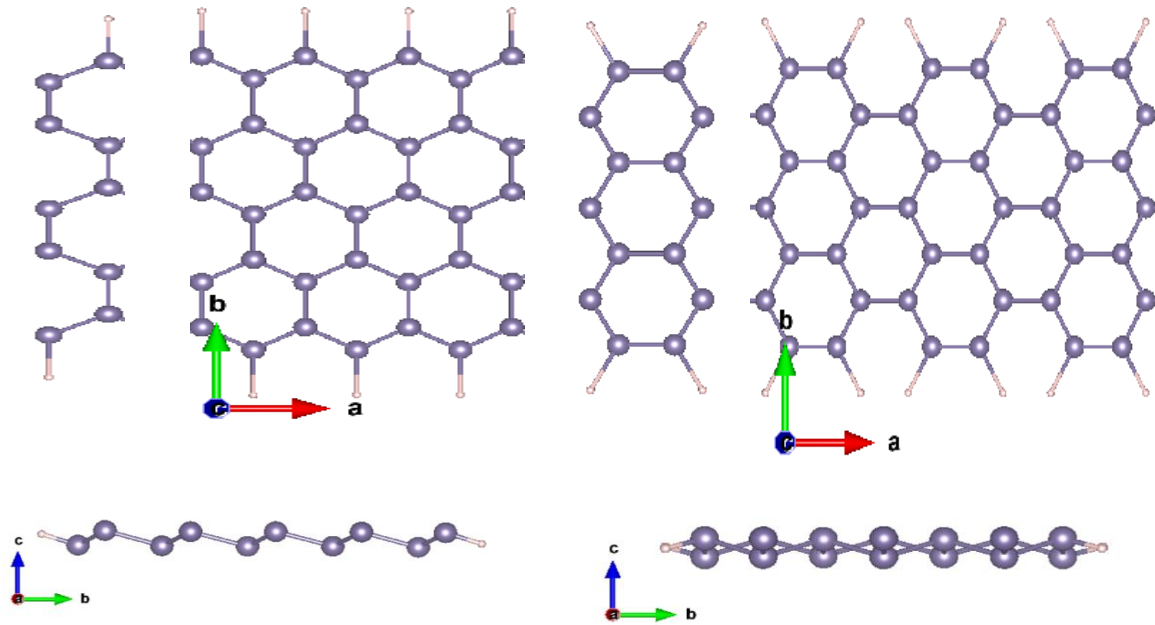
### III.2. Propriétés Structurales et Vibrationnelles

La **figure III.1** présente la structure atomique relaxée du germanène, qui présente une ondulation caractéristique. Les paramètres structuraux obtenus sont une constante de réseau  $a = 4,05$  Å, une longueur de liaison Ge-Ge de  $2,44$  Å et une hauteur d'ondulation ( $\Delta$ ) de  $0,69$  Å, en bon accord avec la littérature [8-10].



**Figure III.1.** : Structure atomique du germanène. Les visualisations (a) en vue de dessus et (b) en vue de côté révèlent la géométrie ondulée (buckling), une caractéristique distinctive de ce matériau 2D.

Les nanorubans de germanène (GeNRs) présentent différentes terminaisons de bord. On utilise la désignation N-AGeNR pour celles à terminaisons "fauteuil" (armchair) et N-ZGeNR pour celles à terminaisons "zigzag", où N indique la largeur du nanoruban où ( $N_A = 7, N_Z = 5$ ), comme illustré dans les **figures III.2-a et b**.



**Figure III.2-a :** Cellule unitaire, supercellule et vue latérale (buckling) du nanoruban passivé 5ZGeNR-X.

**Figure III.2-b :** Cellule unitaire, supercellule et vue latérale (buckling) du nanoruban passivé 7AGeNR-X.

Le **Tableau III.1** rassemble les paramètres structuraux des nanorubans, incluant les longueurs de liaison ( $L_{Ge-x}$ ,  $L_{Ge-Ge}$ ), les angles de bord ( $\phi$ ), la hauteur d'ondulé ( $\Delta$ ), le degré d'hybridation ( $D$ ) et l'énergie de formation ( $E_f$ ).

**Tableau III.1 :** Paramètres structuraux des nanorubans 5ZGeNR-X et 7AGeNR-X: Longueur de la liaison  $L_{Ge-x}$ ,  $L_{Ge-Ge}$  bord (edge) et intérieur (inner), hauteur de l'ondulation  $\Delta(\text{Å})$ , angle de bord  $\phi(^{\circ})$ , degré d'hybridation ( $D$ ) et énergie de formation  $E_f(\text{eV}/\text{atom})$ .

Compound	$L_{Ge-x}$	$L_{Ge-Ge}$ edge zigzag/dimer	$L_{Ge-Ge}$ inner zigzag/dimer	$\Delta(\text{Å})$	$\phi(^{\circ})$	$D$	$E_f(\text{eV}/\text{atom})$
5-ZGeNR-H	1.58	2.415	2.448	0.74	110.72	2.900	-2.970
5-ZGeNR-F	1.80	2.458	2.473	1.22	109.97	2.928	-3.253
5-ZGeNR-Cl	2.20	2.456	2.470	1.11	111.116	2.776	-2.960
5-ZGeNR-Br	2.36	2.457	2.470	1.08	111.37	2.744	-2.857
5-ZGeNR-I	2.57	2.456	2.471	1.03	111.78	2.695	-2.732
7-AGeNR-H	1.58	2.374	2.445	0.72	111.48	2.731	-3.731
7-AGeNR-F	1.80	2.496	2.446	1.63	109.83	2.948	-4.088
7-AGeNR-Cl	2.20	2.483	2.453	1.41	110.42	2.866	-3.708
7-AGeNR-Br	2.36	2.501	2.455	1.27	108.76	3.109	-3.590
7-AGeNR-I	2.57	2.494	2.457	1.24	109.11	3.055	-3.473

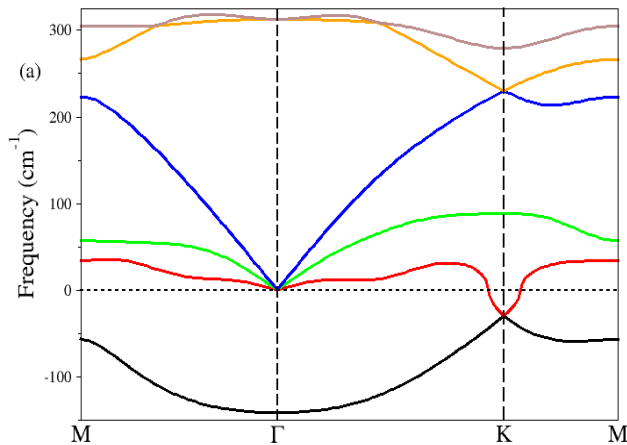
L'énergie de formation, l'hybridation et les angles de bord sont des facteurs déterminants pour la stabilité et les propriétés électroniques des nanorubans de germanène (GeNRs). À mesure que la taille des atomes de passivation (-X) augmente, l'énergie de formation devient moins négative. Ce changement, passant de -2,97 eV pour l'atome -H à -2,732 eV pour l'atome -I, indique que des atomes de passivation (-X) plus grands, comme l'iode, introduisent davantage de contraintes aux bords, ce qui réduit légèrement la stabilité globale du nanoruban. Cependant, cette modification n'est pas nécessairement un inconvénient, car elle peut influencer d'autres propriétés importantes.

L'hybridation ( $D$ ), qui décrit l'équilibre entre les liaisons  $sp^2$  (planaires) et  $sp^3$  (tétraédriques), est un autre facteur clé. La hauteur d'ondulation des nanorubans de germanène (GeNRs), qui augmente avec la taille des atomes passivés (-X), détermine la proportion de caractère  $sp^3$  que prend le nanoruban. Par exemple, dans le cas du composé 5-ZGeNR-F, le degré d'hybridation et une hauteur d'ondulation de 1,22 Å signifient que la structure possède davantage de liaisons de type  $sp^3$  par rapport à l'iode (hauteur d'ondulation = 1,03 Å), qui reste plus proche d'une configuration planaire. Ce changement d'hybridation affecte directement la bande interdite, particulièrement dans les nanorubans de germanène en armchair (AGeNRs), où une plus grande proportion de liaisons de type ouvre davantage la bande interdite, rendant le matériau plus semi-conducteur.

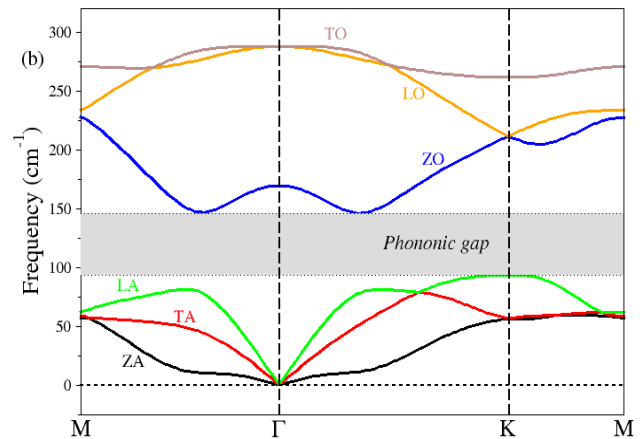
L'angle de liaison dans le germanène 2D à faible ondulation (pristine low-buckled) est d'environ 112°. Cela reflète son caractère d'hybridation mixte  $sp^2$ - $sp^3$ , dû à la déformation caractéristique de gondolage [11], et représente un écart significatif par rapport à l'angle idéal de 120° des systèmes  $sp^2$  planaires comme dans le cas du graphène.

Dans les nanorubans de germanène (GeNRs) à terminaisons de bord, cet angle dévie davantage en raison des effets de passivation. L'angle de liaison de bord varie de 108,76° (pour le 7-AGeNR-Br) à 111,78° (pour le 5-ZGeNR-I) (voir **Tableau 1**).

Ces modifications angulaires ont un impact direct sur l'énergie de formation et le degré d'hybridation : les atomes de terminaisons plus grandes (par exemple, l'iode avec 111,78° dans 5-ZGeNR-I) réduisent le confinement électronique, favorisant un comportement métallique. À l'inverse, des angles plus petits (par exemple, le fluor avec 109,83° dans 7-AGeNR-F) améliorent le caractère semi-conducteur grâce à un confinement plus strict et un élargissement de la bande interdite. Collectivement, ces changements géométriques régissent la stabilité et les propriétés électroniques des nanorubans.



**Figure III.3-a :** Spectre des phonons du germanène 2D planaire.



**Figure III.3-b :** Spectre des phonons du germanène 2D à structure low-buckled.

L'étude vibrationnelle apporte des éléments cruciaux concernant la stabilité dynamique. Les spectres de phonons (**Figures III.3-a et III.3-b**) montrent une différence fondamentale entre la structure planaire et la structure à faible ondulation (low-buckled).

La structure planaire (**Figure III.3-a**) présente une branche acoustique (ZA) de fréquence imaginaire, caractéristique d'une instabilité dynamique, tandis que le spectre de la configuration low-buckled (**Figure III.3-b**) exhibe exclusivement des fréquences positives, confirmant sa stabilité thermodynamique [12, 13].

L'examen détaillé du spectre vibrationnel stable de la configuration low-buckled (**Figure III.3-b**) met en évidence six (06) branches distinctes. Les (03) trois branches acoustiques se composent de la branche ZA (vibrations perpendiculaires au plan), et des branches TA transversales et longitudinales LA (vibrations dans le plan). Les trois branches optiques correspondent aux modes LO et TO (polarisés dans le plan) et au mode ZO (vibrations hors plan). La convergence des trois branches acoustiques au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin (**Figure III.3-b**), représente un phénomène remarquable où la dispersion s'annule, correspondant à des vibrations atomiques en phase aux grandes longueurs d'onde. Cette caractéristique, opposée au comportement des modes optiques qui manifestent des vibrations en opposition de phase, crée une séparation énergétique significative entre les domaines acoustique et optique.

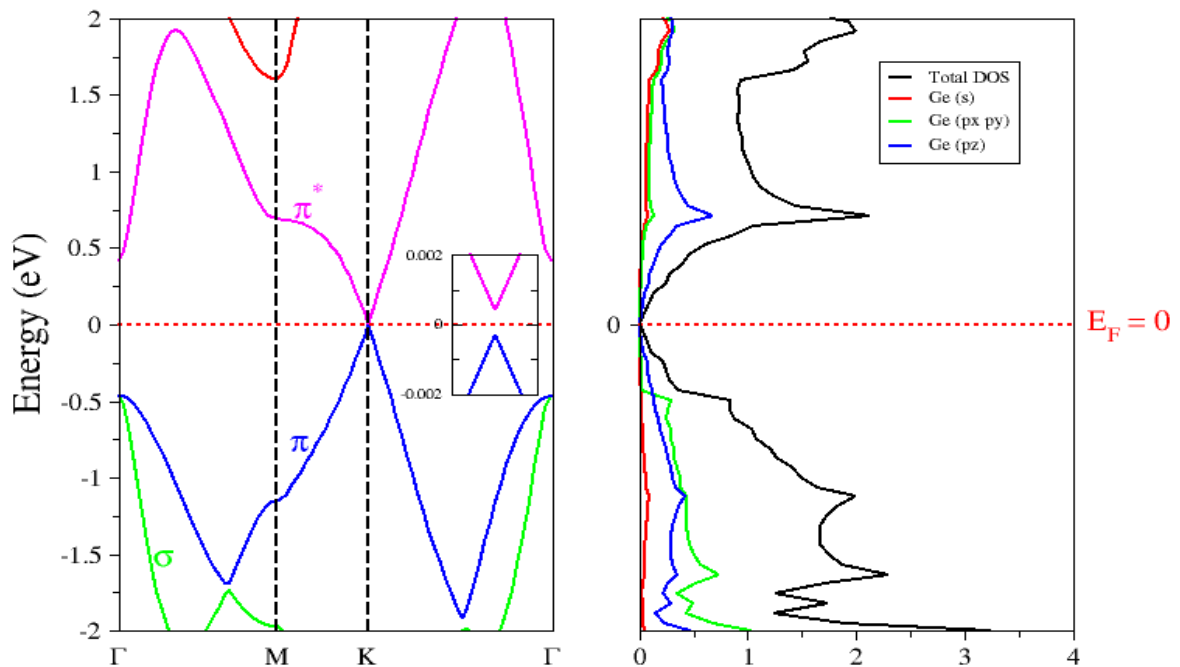
La valeur de  $52,22 \text{ cm}^{-1}$ , mesurée pour la séparation entre les domaines acoustique et optique, constitue le *gap phononique* du système. La stabilité vibrationnelle confirmée de la structure low-buckled, combinée à la présence de ce gap phononique, renforce son potentiel pour des applications en nanoélectronique où la gestion des propriétés thermiques est cruciale.

### III.3. Propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques du germanène 2D et de ses nanorubans GeNRS révèle des caractéristiques remarquables qui soulignent le potentiel de ces matériaux pour les applications nanoélectroniques. Notre étude combine l'examen des structures de bandes et des densités d'états (DOS) pour obtenir une compréhension complète du comportement électronique de ces systèmes.

#### III.3.a. Germanène 2D

L'analyse de la structure de bandes du germanène 2D low-buckled (**Figure III.4**) révèle des caractéristiques remarquables.



**Figure III.4 :** Structure de bandes électroniques et densité d'états DOS (totale et partielle) du germanène 2D low-buckled.

Le niveau de Fermi ( $E_F$ ), positionné à 0 eV dans nos diagrammes, coïncide avec le point de rencontre des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) au point **K** de la zone de Brillouin. Cette configuration particulière donne naissance à un *cône de Dirac* avec une *dispersion linéaire* caractéristique, indiquant un comportement semi-métallique.

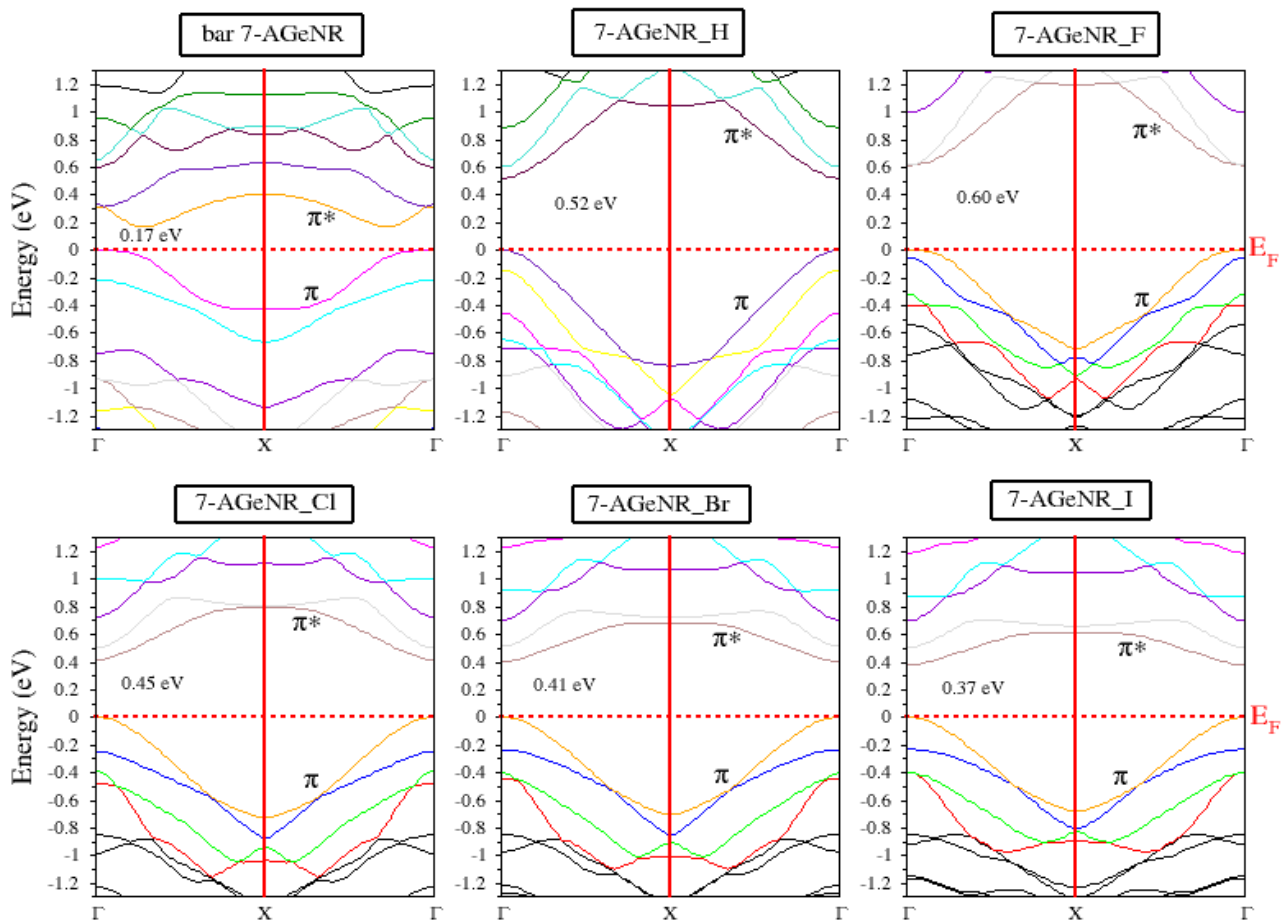
L'analyse détaillée montre que la bande de valence supérieure est dominée par les états  $\pi$  liants, tandis que la bande de conduction inférieure correspond aux états  $\pi^*$  antiliants.

Bien que notre calcul indique un gap pratiquement nul [14], il est important de noter que conformément aux résultats de Matthes *et al.* [11], l'inclusion de l'interaction spin-orbite (SOI) peut induire l'ouverture d'un très faible gap. Cette particularité positionne le germanène 2D comme un matériau frontière entre les semi-métaux et les semi-conducteurs, offrant des possibilités intéressantes pour la modulation électronique par des champs externes.

### III.3.b. Nanorubans de germanène (GeNRs) 1D

#### ➤ Nanorubans armchair (AGeNRs)

Les diagrammes de bandes des nanorubans de germanène (GeNRs) sont présentés dans la **figure III.5**. Le choix de la largeur  $N = 7$  pour les nanorubans armchair (7AGeNR-X) trouve sa justification dans notre étude antérieure [15], qui a établi la séquence suivante pour les largeurs de nanorubans :  $E_g(3P + 1) > E_g(3P) > E_g(3P + 1)$ . Pour  $P = 2$ , cette relation devient  $E_g(7) > E_g(6) > E_g(8)$ , indiquant que le nanoruban de largeur 7 présente le gap énergétique le plus élevé.



**Figure III.5 :** Schéma de bandes du nanoruban bar 7-AGeNR et passivé 7-AGeNR-X ( $X = H, F, Cl, Br$  et  $I$ ).

**Tableau III.2** : la variation du gap énergétique  $E_g$ , du nanoruban bar 7-AGeNR et passivés 7-AGeNR-X ( $X=H, F, Cl, Br$  et  $I$ ).

Système	Bar 7AGeNR	7AGeNR-H	7AGeNR-F	7AGeNR-Cl	7AGeNR-Br	7AGeNR-I
$E_g$ (eV)	0.17	0.52	0.60	0.45	0.41	0.37

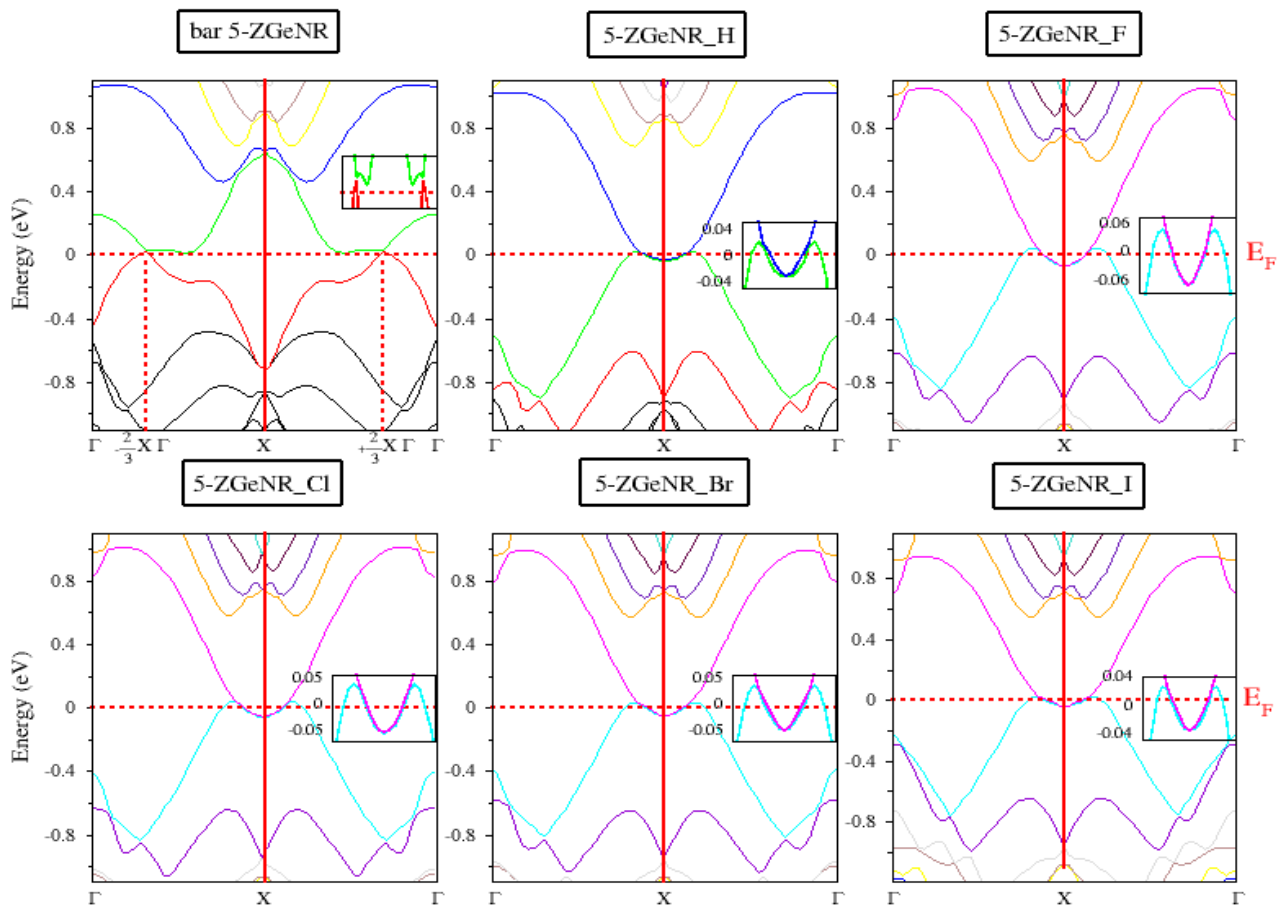
L'analyse comparative de ces diagrammes révèle plusieurs caractéristiques communes remarquables :

- ✓ La disparition complète du cône de Dirac caractéristique du germanène 2D, avec l'apparition d'un écartement important entre les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) le long de la direction X.
- ✓ Une modification de la direction de haute symétrie, qui devient  $\overline{\Gamma - X}$  dans ces systèmes 1D, contrairement à la direction  $\overline{\Gamma - K}$  observée dans le système 2D.
- ✓ La formation d'un gap direct au point  $\Gamma$  ( $\overline{\Gamma - \Gamma}$ ), dont l'amplitude dépend significativement de la nature de l'atome de passivation X, confirmant ainsi le caractère semi-conducteur de ces nanostructures. Les valeurs précises de ces gaps sont reportées dans le **tableau 2**.

On observe que le gap le plus large (0,60 eV) est obtenu avec la passivation au fluor, phénomène attribuable à la forte électronégativité et à la faible masse atomique de cet atome. L'hydrogène, avec un gap de 0,52 eV, présente la deuxième valeur la plus élevée. Pour les halogènes plus lourds, on note une décroissance progressive du gap : 0,45 eV (Cl), 0,41 eV (Br) et 0,37 eV (I). Cette évolution systématique s'accorde parfaitement avec la diminution de l'électronégativité et l'augmentation de la masse atomique le long de la série  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ , validant la cohérence de nos résultats.

#### ➤ Nanorubans zigzag (ZGeNRs)

La deuxième catégorie de nanorubans de germanène étudié correspond aux structures à bords zigzag, notées 5ZGeNR-X. Leurs diagrammes de bandes caractéristiques sont présentés dans la **figure III.6**.



**Figure III.6 :** Schéma de bandes du nanoruban bar et passivé -ZGeNR-X ( $X= H, F, Cl, Br$  et  $I$ ).

L'analyse de ces spectres permet d'établir les observations principales suivantes :

- ✓ Apparition de deux **cônes de Dirac** distincts, contre un seul dans le système 2D, localisés aux positions  $\pm \frac{2}{3} X \Gamma$  dans le composé 5ZGeNR non passivé. Cette configuration suggère une mobilité électronique potentiellement supérieure à celle du germanène 2D.
- ✓ La dispersion énergétique au niveau des cônes de Dirac s'écarte notablement de la relation linéaire caractéristique des systèmes 2D.
- ✓ Les bandes d'énergie présentent une rencontre symétrique de part et d'autre du niveau de Fermi ( $E_F$ ) au point X.
- ✓ Pour les nanorubans passivés, on observe la disparition des cônes de Dirac, remplacés par un chevauchement entre les orbitales **HOMO** et **LUMO** le long de la direction de haute symétrie X. La profondeur de ce chevauchement varie en fonction de la nature de l'atome de passivation.

- ✓ La présence d'une interpénétration marquée entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  dans tous les nanorubans zigzag confirme leur caractère métallique, indépendamment de la passivation.

Cette analyse met en évidence la sensibilité des propriétés électroniques des ZGeNRs à la fois à leur géométrie de bord et à leur environnement chimique.

### III.4. Propriétés optiques

#### III.4.1. Propriétés optiques du germanène 2D :

L'analyse des propriétés optiques du germanène 2D débute par l'examen de la fonction diélectrique complexe,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , qui constitue la grandeur fondamentale décrivant la réponse optique du matériau au champ électromagnétique.

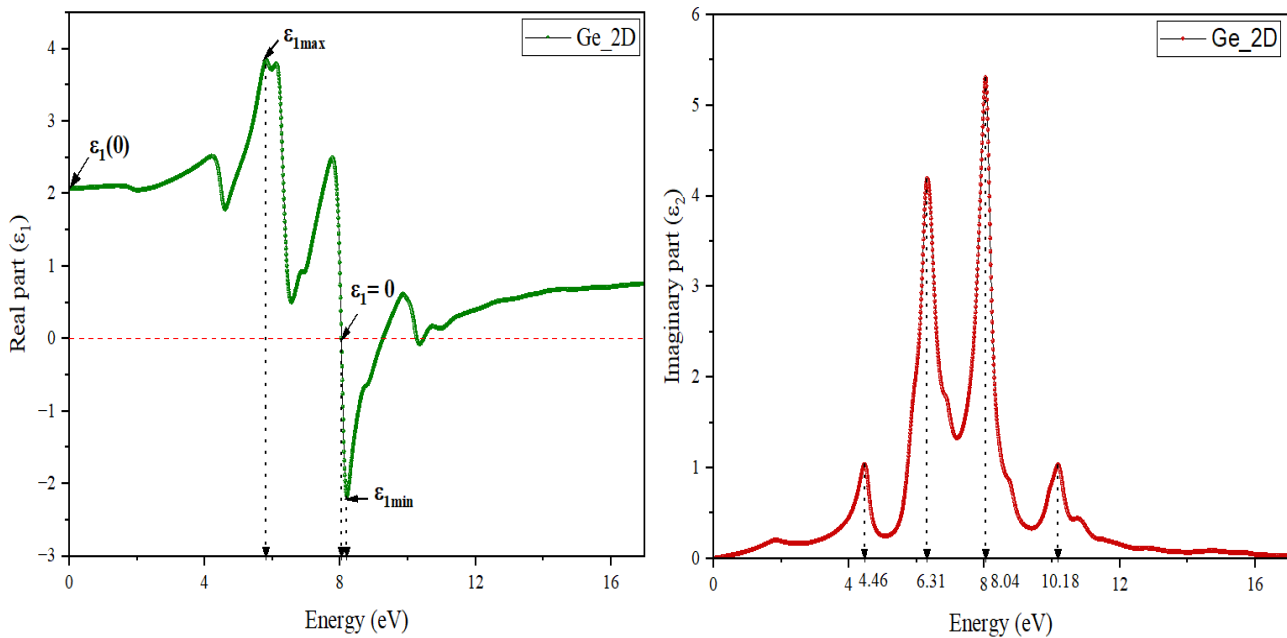


Figure III.7 : Les spectres de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique du germanène bidimensionnel (2D).

Les spectres des parties réelles  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaires  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique sont présentés dans la Figure III.7.

Tableau III.3 : Grandeurs optiques relatives à la partie réelle de la constante diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  du germanène 2D.

	$\epsilon_1(0)$	$\epsilon_{1max}(\omega)$	$\epsilon_1(\omega) = 0$	$\epsilon_{1min}(\omega)$
Notre travail	2	5.81 eV	8.04 eV	8.2 eV
<b>Rita</b>	1.51	5.5 eV	—	8.2 eV
<b>Tahir</b>	1.6	5.63 eV	7.97 eV	8.28 eV

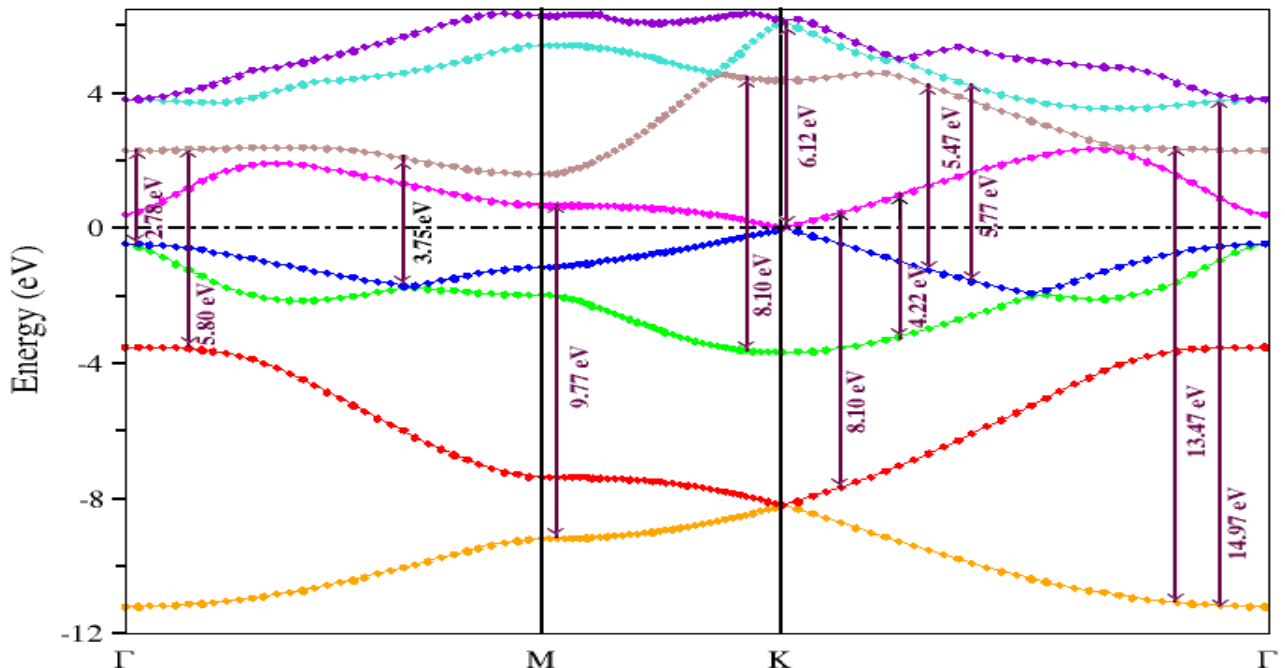
Le **Tableau III.3** regroupe les paramètres caractéristiques de la partie réelle, incluant la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(\mathbf{0})$  indicateur de l'anisotropie du matériau, ainsi que les énergies correspondant au passage par zéro  $\epsilon_1(\omega) = 0$ , lequel coïncide avec le maximum de la partie imaginaire  $\epsilon_{2max}(\omega)$ . Les extremums de  $\epsilon_1(\omega)$ , ( $\epsilon_{1max}(\omega)$ ) et  $\epsilon_{1min}(\omega)$ ) sont également reportés, coïncidant avec les maxima d'absorption.

**Tableau III.4 :** Grandeurs optiques associées à la partie imaginaire de la constante diélectrique du germanène 2D, incluant les positions énergétiques des principaux pics d'absorption.

	$\epsilon_2(\mathbf{0})$	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
		Position	Position	Position	Position
Notre travail (VASP)	0.0	4.46 eV	6.31 eV	8.04 eV	10.18 eV
Ref. [16]	0.0	4.36 eV	6.29 eV	8.00 eV	10.21 eV

De manière similaire, le **Tableau III.4** répertorie les valeurs de  $\epsilon_2(\mathbf{0})$  et les positions énergétiques des principaux pics d'absorption observés dans le spectre de la partie imaginaire. La comparaison avec les travaux de Husen [16] révèle un excellent accord, validant ainsi nos résultats malgré l'utilisation de codes de calcul différents.

L'analyse des transitions électroniques, illustrée dans le schéma de bandes de la **Figure III.8**, identifie l'origine des pics d'absorption dans  $\epsilon_2(\omega)$ . Ces derniers résultent principalement de transitions entre les états liants de type  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$  vers les états anti-liants de type  $p_z$ .



**Figure III.8 :** Schéma de bandes du germanène 2D illustrant les transitions optiques

Les spectres du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et de la réflectivité ( $R(\omega)$ ) sont représentés dans les **Figures III.9-a** et **III.9-b**. Les quatre pics principaux d'absorption, clairement identifiés sur le diagramme de bandes, voient leurs positions énergétiques quantifiées dans le **Tableau III.5**. La comparaison avec les travaux théoriques antérieures [16, 17] confirme la cohérence de nos résultats.

La réflectivité présente une intensité d'environ 35% dans les domaines infrarouge (IR) et visible (Vis). On observe une décroissance marquée au-delà de 4,8 eV, énergie correspondant à la fréquence plasma  $\omega_p$  où le matériau transitionne vers un comportement plus transparent.

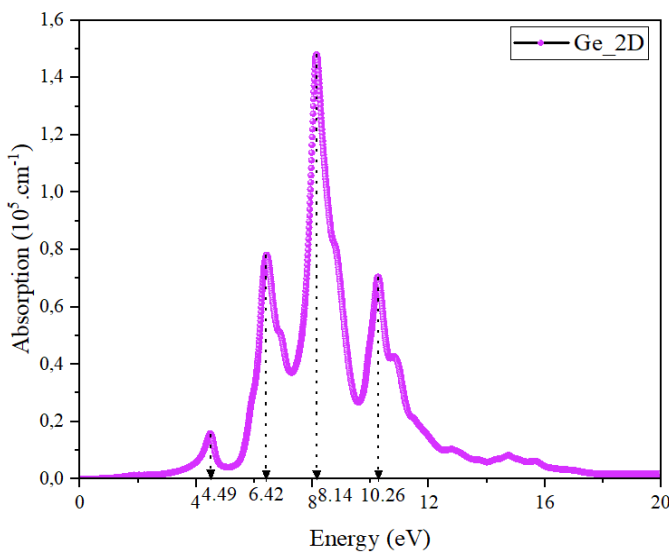


Figure III.9-a : Spectre du coefficient d'absorption du Ge 2D.

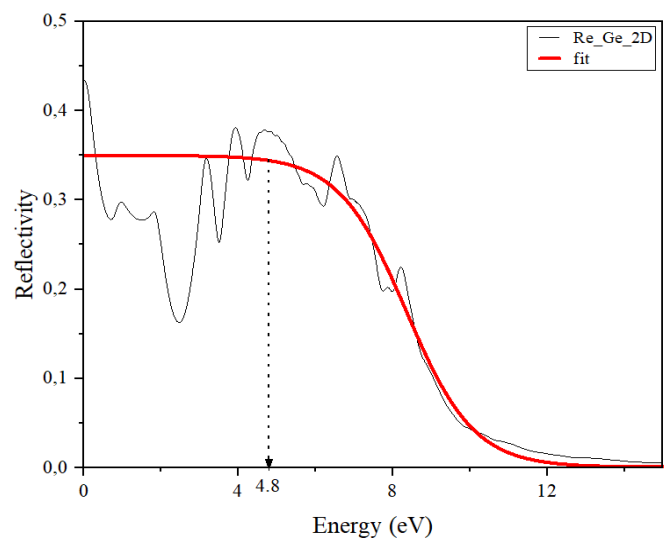


Figure III.9-b : Spectre de réflectivité de Ge 2D.

**Tableau III.5** : les positions énergétiques des quatre pics d'absorption dominants et valeur de l'absorption à énergie nulle  $\alpha(0)$  pour le germanène 2D.

	$\alpha(0)$	Pic 01	Pic 02	Pic 03	Pic 04
		Position	Position	Position	Position
<b>Notre travail (VASP)</b>	0.0	4.49 eV	6.42 eV	8.14 eV	10.26 eV
Ref. [16]	0.0	4.38 eV	6.25 eV	8.13 eV	10.31 eV
Ref. [17]	0.0	4.20 eV	6.60 eV	8.00 eV	—

### III.4.2. Propriétés optiques des germanène nanorubans :

Les propriétés optiques calculées des nanorubans de germanène à bords armchair (7-AGeNR-X) et zigzag (5-ZGeNR-X), présentées dans les **Figures III.10** et **III.11**,

révèlent une forte anisotropie directionnelle. Celle-ci se manifeste de manière marquée dans la fonction diélectrique complexe et la réflectivité, soulignant l'influence conjointe de la terminaison de bord (H, F, Cl, Br, I) et de l'orientation cristallographique sur la réponse optique du système à une onde électromagnétique.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$ , représentant la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie sous l'action d'un champ électrique externe, est illustrée dans les **Figures III.10(a)** et **III.10(b)**. Les valeurs obtenues mettent en évidence une anisotropie significative entre les polarisations  $x$  et  $y$  pour les deux types de nanoruban 7-AGeNR et 5-ZGeNR.

Pour les nanorubans 7-AGeNRs, la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{yy}(\omega)$  (**Figure. III.10(a)**) montre un comportement anisotrope prononcé entre les polarisations  $x$  et  $y$ . La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1^{xx}(0)$  pour le nanoruban brut (AGeNR) est de 12,984, traduisant une grande capacité de stockage d'énergie selon la polarisation  $x$ . Cependant, avec différentes terminaisons (H, F, Cl, Br, et I), cette valeur diminue considérablement, atteignant la valeur de 5,858 pour la terminaison H. Cette baisse illustre comment les modifications des bords peuvent changer l'environnement électronique, réduisant ainsi la réponse diélectrique. Dans la polarisation  $y$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0)$  reste systématiquement plus faible, avec des valeurs comprises entre 3,699 pour la terminaison H et 5,031 pour la terminaison I, ce qui traduit une moindre capacité de stockage d'énergie dans cette direction.

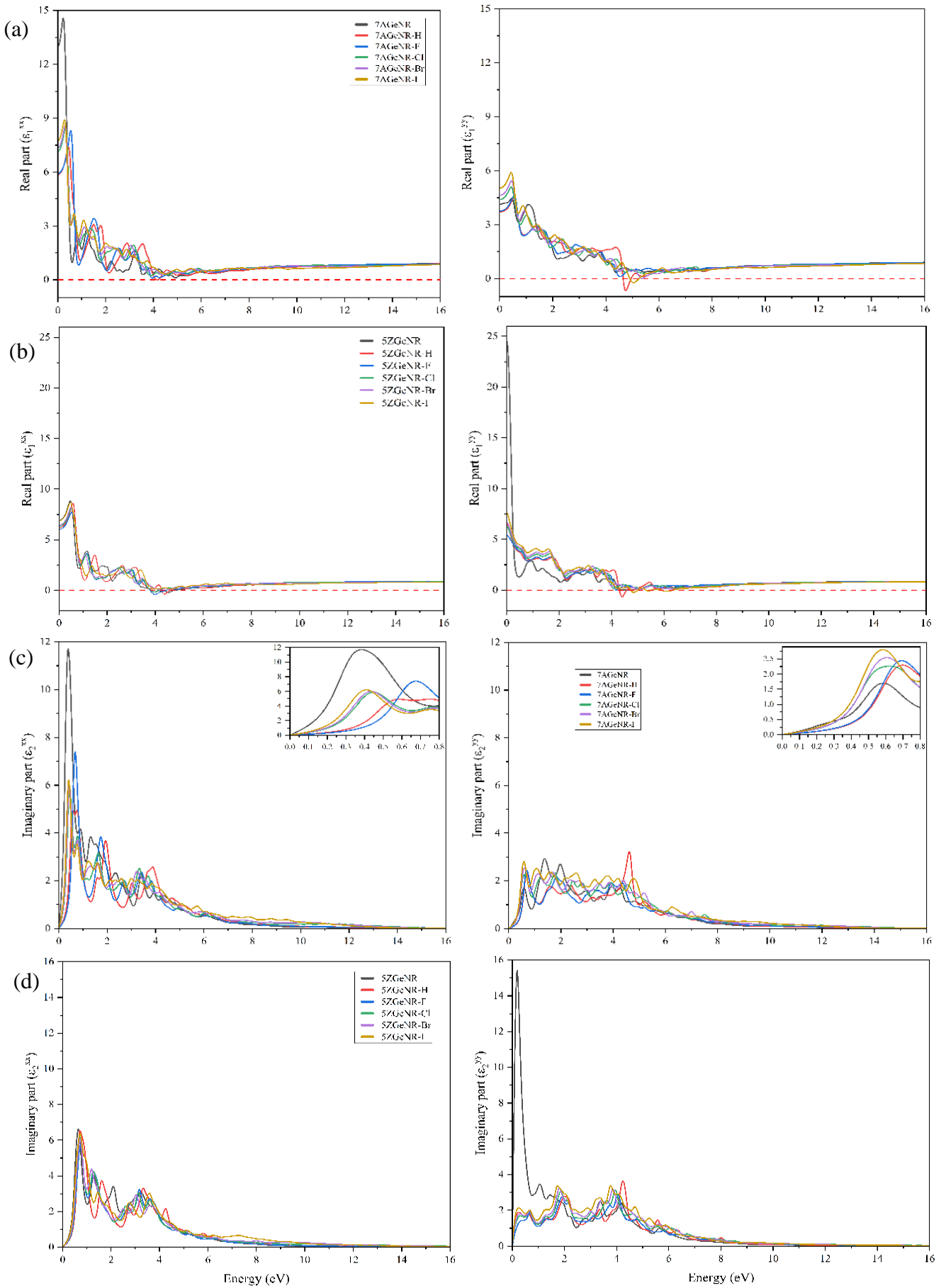
**Tableau III.6 :** Constantes diélectriques statiques  $\varepsilon_1^{xx}(0)$  et  $\varepsilon_1^{yy}(0)$ , valeurs maximales de pics  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ , ainsi que la réflectivité à fréquence nulle  $R^{xx}(0)$  et  $R^{yy}(0)$  pour les nanorubans 7AGeNR- $X$  et 5ZGeNR- $X$  passivés par les atomes  $X$  ( $X= H, F, Cl, Br$  et  $I$ ).

	7AGeNR	7AGeNR-H	7AGeNR-F	7AGeNR-Cl	7AGeNR-Br	7AGeNR-I
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	12.984	5.858	5.922	7.164	7.343	7.762
$\varepsilon_1^{yy}(0)$	4.127	3.699	3.751	4.391	4.625	5.031
$\varepsilon_2^{xx}(\omega)$	0.383	0.752	0.677	0.449	0.437	0.408
$\varepsilon_2^{yy}(\omega)$	0.585	0.697	0.694	0.623	0.607	0.583
$R^{xx}(0)$	0.320	0.172	0.174	0.208	0.212	0.222
$R^{yy}(0)$	0.116	0.099	0.102	0.125	0.133	0.147
	5ZGeNR	5ZGeNR-H	5ZGeNR-F	5ZGeNR-Cl	5ZGeNR-Br	5ZGeNR-I
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	6.914	6.185	6.025	6.305	6.431	6.876
$\varepsilon_1^{yy}(0)$	24.521	6.627	5.420	6.274	6.676	7.623
$\varepsilon_2^{xx}(\omega)$	0.655	0.724	0.739	0.729	0.726	0.724
$\varepsilon_2^{yy}(\omega)$	0.185	0.242	0.674	0.312	0.291	0.244
$R^{xx}(0)$	0.202	0.182	0.177	0.185	0.189	0.200
$R^{yy}(0)$	0.441	0.194	0.159	0.184	0.195	0.219

La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$ , présentée dans les **Figures III.10(c)** et **III.10(d)**, renseigne directement sur l'absorption optique associée aux transitions interbandes. Pour les 7-AGeNRs, plusieurs pics d'absorption apparaissent dans le domaine infrarouge (IR) jusqu'au visible (Vis). Dans la polarisation  $x$ , le ruban non passivé présente un pic dominant atteignant environ  $\varepsilon^{2x}(max) = 11$ , localisé à 0,25 eV. La passivation réduit l'intensité d'absorption : les valeurs maximales se situent autour de 7 (H), 8 (F), 6,5 (Cl et Br) et 5,5 (I), avec des pics légèrement décalés entre 0,30 et 0,50 eV, révélant une modulation efficace des transitions de faible énergie par la stabilisation électronique des états de bord.

Dans la polarisation  $y$ , les valeurs maximales de  $\varepsilon_2(\omega)$  augmentent sensiblement par rapport à la direction  $x$ . Les pics principaux apparaissent dans la gamme 0,55–0,75 eV, avec des intensités d'environ 2,3 pour l'état brut, pouvant atteindre 2,8–2,9 pour les terminaisons Br et I. Ce comportement confirme que les transitions transversales sont davantage favorisées dans les 7-AGeNRs, mettant en évidence une anisotropie optique structurale liée à la géométrie armchair.

Pour les nanorubans 5-ZGeNRs-X, dans la polarisation longitudinale  $x$ , le nanoruban non passivé présente un pic principal à 0,5 eV avec une amplitude maximale d'environ 6,6, indiquant une absorption significative dans l'infrarouge (IR). Des structures secondaires plus faibles apparaissent entre 2 et 3 eV.



**Figure III.10 :** Spectre de la partie réelle (a, b) et imaginaire (c, d) de la fonction diélectrique anisotropique  $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ,  $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ ,  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\epsilon_2^{yy}(\omega)$  pour les nanorubans passivés X– 5-ZGeNRs et 7–AGeNRs, respectivement.

La passivation (H, F, Cl, Br, I) ne modifie pas sensiblement l'intensité du pic principal, mais engendre un léger déplacement et une redistribution de l'absorption vers des énergies plus élevées (2–4 eV). Ainsi, la forte absorption infrarouge (IR) reste caractéristique de la polarisation  $x$ , quelle que soit la terminaison.

En revanche, la polarisation transverse  $y$  révèle un comportement marqué par l'anisotropie. Le nanoruban non passivé 5-ZGeNRs exhibe un pic très intense à 0,35 eV ( $\epsilon_2^{yy}(\omega) = 15,8$ ), attribué à des transitions impliquant les états de bord non saturés. La passivation supprime ce maximum et déplace l'absorption vers des énergies intermédiaires ( $\approx 3,5\text{--}4,3$  eV), avec des amplitudes plus modérées ( $\epsilon_2^{yy}(\omega) \approx 3,5\text{--}4,2$ ).

Ainsi, la passivation des 5-ZGeNRs conserve une absorption infrarouge (IR) élevée dans la polarisation longitudinale, tout en déplaçant la réponse optique transverse vers le domaine visible (Vis). Ces résultats démontrent que la fonctionnalisation des bords constitue un moyen efficace pour ajuster l'anisotropie et la gamme spectrale d'absorption des nanorubans de germanène.

Les spectres d'absorption optique des nanorubans armchair (7-AGeNR-X) et zigzag (5-ZGeNR-X), présentés dans les **Figures III.11(a)** et **III.11(b)**, mettent en évidence une anisotropie directionnelle prononcée et une dépendance marquée vis-à-vis de la nature chimique des terminaisons de bord ( $X = \text{H, F, Cl, Br, I}$ ). Ces spectres traduisent directement les transitions électroniques interbandes entre les états liants et antiliants du germanène, influencées par la géométrie et la passivation des bords.

Pour les nanorubans de type armchair (7-AGeNR-X), les spectres d'absorption  $\alpha^{xx}(\omega)$  et  $\alpha^{yy}(\omega)$  révèlent une forte activité optique s'étendant du visible (Vis) au proche ultraviolet (PUV). Le nanoruban non passivé 7-AGeNR présente un profil large et continu, dominé par un pic principal entre 3,5 et 5,5 eV, associé à des transitions électroniques directes. L'introduction des atomes passivés modifie sensiblement cette réponse : la terminaison hydrogénée (7-AGeNR-H) accentue le premier maximum d'absorption autour de 4 eV, traduisant une intensification des transitions interbandes. Les terminaisons halogénées, quant à elles, induisent un léger décalage vers les basses énergies (red-shift) du seuil d'absorption, en accord avec la réduction progressive du gap électronique (de 0,60 eV pour F à 0,37 eV pour I, voir **Tableau III.2**). Ce décalage s'accompagne d'un élargissement du spectre dans le proche infrarouge (PIR), comme le montrent les encadrés des **Figures**

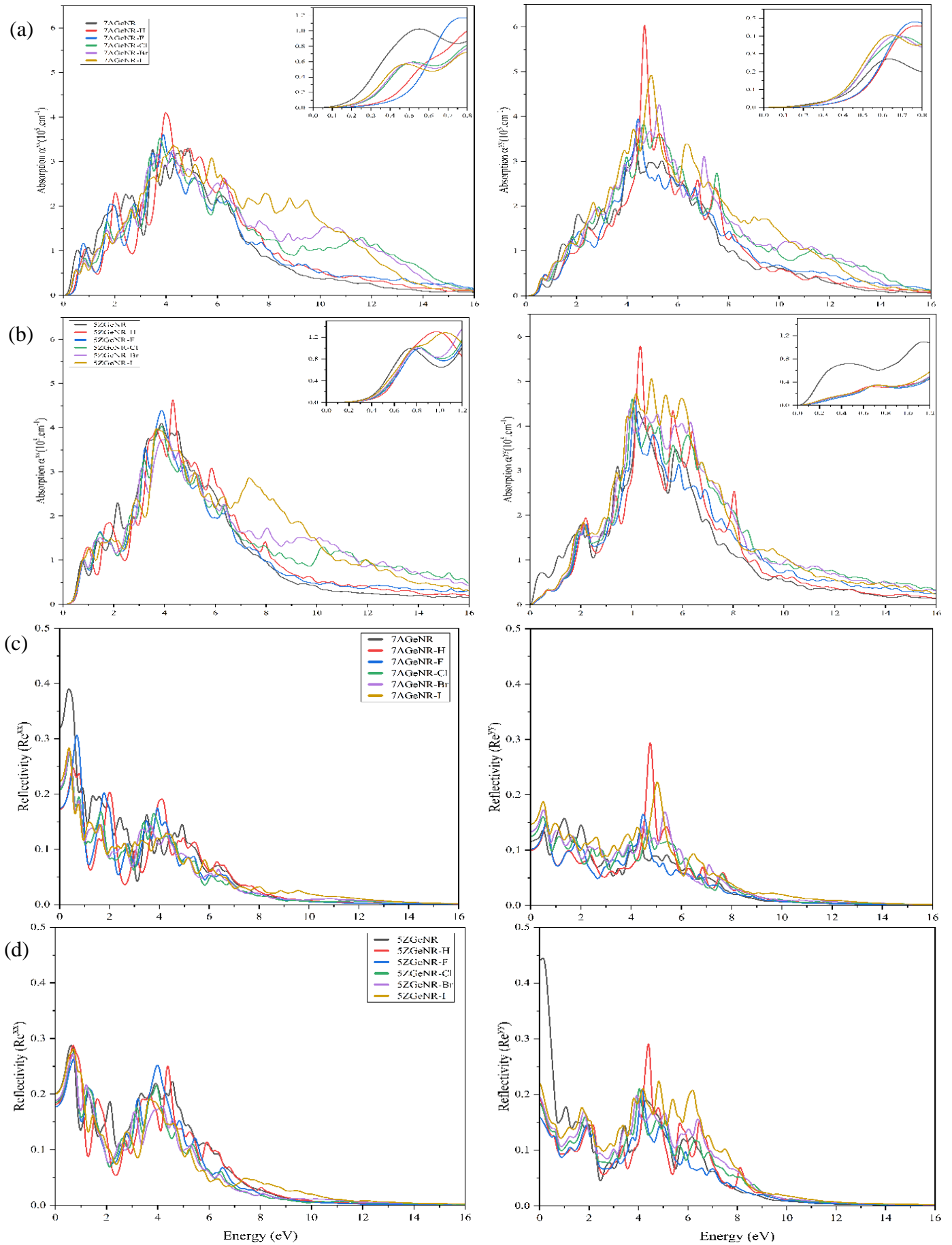


Figure III.11 : Spectres d'absorption (a, b) et réflectivité (c, d) des composés nanorubans passivés 7AGeNR-X et 5ZGeNR-X (X=H, F, Cl, Br et I), respectivement.

**Figures III.11(a)**, indiquant que la fonctionnalisation halogénée renforce la capacité d'absorption dans la gamme IR-Vis.

Pour les nanorubans zigzag (5-ZGeNR-X), les spectres d'absorption (**Figure III.11(b)**) présentent une signature optique distincte, dominée par un pic principal plus intense centré autour de 4 eV, particulièrement marqué pour la terminaison hydrogénée. L'intensité maximale de  $\alpha^{xx}(\omega)$ , de l'ordre de  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , traduit une absorption plus forte que celle observée dans les AGeNRs, due à la densité accrue d'états électroniques localisés aux bords. La passivation halogénée engendre cette fois un décalage vers les hautes énergies (blue-shift), attribué à la perturbation des états  $\pi$  et  $\pi^*$  localisés et à la réduction du chevauchement HOMO-LUMO. Ce déplacement spectral s'accompagne d'une atténuation de l'absorption infrarouge et d'une redistribution de l'intensité vers le domaine Vis-UV, particulièrement notable pour les terminaisons lourdes (Br et I).

L'anisotropie optique, déjà observée dans la fonction diélectrique, se retrouve pleinement dans les spectres d'absorption. Elle illustre la forte corrélation entre la géométrie des bords, la nature de la passivation et la réponse optoélectronique. Sur le plan applicatif, les 7-AGeNRs à terminaison I ou Br, absorbant efficacement dans le proche infrarouge (PIR), sont particulièrement adaptés aux dispositifs photovoltaïques et photodétecteurs IR, tandis que les 5-ZGeNRs passivés, actifs dans le Vis et l'UV, apparaissent comme de bons candidats pour les capteurs et détecteurs UV à haute sensibilité.

Les spectres de réflectivité des nanorubans 7-AGeNRs-X et 5-ZGeNRs-X, représentés dans le **Tableau III.6** et les **Figures III.11(c)** et **III.11(d)**, confirment la nature fortement anisotrope de la réponse optique du germanène. Ces courbes traduisent la proportion du rayonnement électromagnétique réfléchi à la surface du matériau selon les directions de polarisation  $x$  et  $y$ , révélant l'influence combinée de la passivation et de l'orientation des bords.

Pour les nanorubans armchair (7-AGeNRs-X), la réflectivité à fréquence nulle  $R^{xx}(0)$  atteint 0,172 pour la terminaison H, tandis que  $R^{yy}(0)$  demeure plus faible (environ 0,099), indiquant une réflexion plus marquée selon la polarisation longitudinale ( $x$ ). Cette anisotropie diminue avec les halogènes plus lourds, où le composé 7-AGeNR-I a  $R^{xx}(0) = 0,222$  et  $R^{yy}(0) = 0,147$ , se rapprochent, indiquant une réponse plus isotrope. Cette

tendance suggère que les terminaisons halogènes plus lourdes réduisent la dépendance directionnelle de la réflectivité, les rendant plus homogènes sur différents axes.

Les nanorubans zigzag (5-ZGeNRs-X) présentent un comportement plus contrasté. Dans la polarisation  $x$ , la réflectivité du nanoruban non passivé (5-ZGeNR) atteint 0,441, témoignant d'une forte interaction avec la lumière incidente, principalement due à la densité élevée d'états électroniques au niveau de Fermi. La passivation atténue progressivement cette intensité, particulièrement avec le fluor ( $R^{xx}(0) = 0,159$ ), traduisant une diminution de la réflectivité et une absorption accrue à basse énergie. En revanche, la réflectivité transverse ( $R^{yy}(0)$ ) reste relativement stable ( $\approx 0,18-0,20$ ), confirmant que la direction de polarisation longitudinale demeure la plus sensible à la nature chimique des bords.

La chute abrupte des spectres de réflectivité au-delà de 4,5–5 eV, correspondant à la fréquence plasma ( $\omega_p$ ) des deux systèmes, marque la transition du germanène nanoruban vers un régime plus transparent, où la réponse collective des porteurs libres devient dominante. Cette propriété est essentielle pour les applications en optoélectronique transparente, notamment dans la conception de films conducteurs minces ou de revêtements antireflets où la gestion spectrale de la réflectivité est cruciale.

## Références

- [1] G. Kresse, & J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169, (1996).
- [2] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [3] P. Hohenberg, & W. J. P. R. Kohn, Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.*, 136(1964), B864, (1964).
- [4] W. Kohn, & L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133, (1965).
- [5] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953, (1994).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865, (1996).
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 113, 2206, (2000).
- [8] Lars Matthes and Friedhelm Bechstedt, Influence of edge and field effects on topological states of germanene nanoribbons from self-consistent calculations, *PHYSICAL REVIEW B* 90, 165431 (2014).
- [9] M. M. Monshi, a S. M. Aghaeia and I. Calizo, Edge functionalized germanene nanoribbons: impact on electronic and magnetic properties, *RSC Adv.*, 2017, 7, 18900.
- [10] V. Sharma, P. Srivastava and N. K. Jaiswal, Edge-Oxidized Germanene Nanoribbons for Nanoscale Metal Interconnect Applications, in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 65, no. 9, pp. 3893-3900, Sept. 2018.
- [11] L. Matthes, & F. Bechstedt, Influence of edge and field effects on topological states of germanene nanoribbons from self-consistent calculations. *Physical Review B*, 90(16), 165431, (2014).
- [12] Emilio Scalise, Michel Houssa, Geoffrey Pourtois, B. van den Broek<sup>1</sup>, Valery Afanas'ev, and André Stesmans, Vibrational properties of silicene and germanene, *Nano Research* 2013, 6(1): 19–28.
- [13] Patrick Vogt, Silicene, germanene and other group IV 2D materials, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, 9, 2665–2667.
- [14] LEI LIU, YANJU JI and LIQIANG LIU, First principles calculation of electronic, phonon and thermal properties of hydrogenated germanene, *Bull. Mater. Sci.* (2019) 42:157.
- [15] I. Djabri a, M.T. Kadri a, H. Belkhir a, M. Bououdina b, \*, Effects of hydrogen/halogen – edge termination on structural, electronic, and optical properties of planar silicene nanoribbons SiNRs, *Physica E* 136 (2022) 115046.
- [16] S. Tahir Husen, Electronic, structural and optical properties of Germanene- A DFT Study, *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)* (2023).

- [17] R. John, B. Merlin, Optical properties of graphene, silicene, germanene, and stanene from IR to far UV – A first principles study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2017),

# Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur une étude approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques du germanène bidimensionnel (2D) et de ses nanorubans (GeNRs) à bords armchair (7-AGeNRs) et zigzag (5-ZGeNRs), en mettant en évidence l'influence déterminante de la passivation chimique des bords par des atomes d'hydrogène et d'halogènes (H, F, Cl, Br, I).

L'ensemble des calculs a été effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), reconnu pour sa précision dans l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Les interactions électron-ion ont été décrites par la méthode des pseudo-potentiels Projector Augmented Wave (PAW), tandis que le potentiel d'échange-corrélation a été traité selon l'approximation du gradient généralisé (GGA), en utilisant la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Sur le plan structural, les résultats ont révélé que le germanène et ses nanorubans conservent la géométrie ondulée (low-buckled) typique du matériau 2D, caractérisée par une hauteur d'ondulation  $\Delta$  comprise entre 0,7 et 1,6 Å selon la passivation. Les longueurs de liaisons Ge-Ge augmentent légèrement avec la taille des atomes terminaux, traduisant un renforcement du caractère  $sp^3$  et une réduction progressive du caractère plan  $sp^2$ . L'analyse de l'énergie de formation a montré que tous les systèmes étudiés sont stables thermodynamiquement, bien que cette stabilité diminue légèrement avec l'augmentation du rayon atomique des halogènes. Ces résultats confirment que la passivation joue un rôle clé dans la modulation des paramètres structuraux, en influençant directement l'hybridation et la géométrie locale des bords.

Concernant les propriétés électroniques, les simulations de structure de bandes ont mis en évidence une distinction nette entre les deux types de nanorubans. Les 7-AGeNRs présentent un comportement semi-conducteur à gap direct, dont la valeur est fortement dépendante du type de passivation : le gap énergétique atteint 0,60 eV pour la terminaison fluorée et diminue progressivement jusqu'à 0,37 eV pour l'iodée. Cette tendance, cohérente avec la décroissance de l'électronégativité des halogènes (F  $\rightarrow$  I), démontre la

possibilité d'une ingénierie de la bande interdite par simple choix chimique des terminaisons. En revanche, les 5-ZGeNRs conservent un comportement métallique, indépendamment du type d'atome de bord, en raison de la présence d'états électroniques localisés autour du niveau de Fermi. Cette dualité entre les AGeNRs semi-conducteurs et les ZGeNRs métalliques constitue un atout considérable pour la conception de circuits électroniques intégrés où les fonctions de transport et de commutation peuvent être assurées par des nanorubans de même nature, mais de géométries différentes.

L'étude des propriétés optiques, dérivée de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , a permis d'analyser la réponse du germanène et de ses nanorubans à un champ électromagnétique incident. Les résultats révèlent une forte anisotropie directionnelle entre les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe du ruban. Pour les 7-AGeNRs, la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  présente des pics d'absorption situés principalement dans les domaines visible et infrarouge (Vis-IR), tandis que les 5-ZGeNRs montrent une absorption intense dans le visible et l'ultraviolet (Vis-UV). La passivation halogénée induit un décalage spectral significatif : un red-shift pour les 7-AGeNRs, lié à la réduction du gap électronique, et un blue-shift pour les 5-ZGeNRs, associé à une redistribution des transitions interbandes. Les spectres de réflectivité mettent également en évidence une chute abrupte autour de 5 eV, correspondant à la fréquence plasma, seuil au-delà duquel le matériau devient transparent. Ces caractéristiques optiques confèrent aux nanorubans de germanène un potentiel considérable pour les applications photoniques, notamment dans la conception de photodétecteurs multispectraux, de cellules solaires à haut rendement, et de films optoélectroniques transparents.

D'un point de vue plus global, cette étude a démontré que la fonctionnalisation chimique contrôlée des bords représente un levier fondamental pour moduler les propriétés intrinsèques du germanène. Les 7-AGeNRs, par leur nature semi-conductrice et leur absorption dans l'IR-Vis, se prêtent à des applications dans les photodétecteurs et dispositifs photovoltaïques, tandis que les 5-ZGeNRs, de nature métallique et à forte réponse UV, conviennent aux interconnexions nanométriques et aux capteurs optiques à large bande.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont multiples. L'intégration de l'interaction spin-orbite (SOI) dans les calculs futurs permettrait d'explorer le caractère topologique du germanène, ainsi que ses applications potentielles en spintronique et en transport quantique dissipationless. De plus, l'étude des propriétés thermiques, mécaniques

et électroniques sous contrainte ou sous champ externe apporterait un éclairage complémentaire sur la robustesse de ces nanostructures dans des conditions expérimentales réelles. Enfin, l'association du germanène à d'autres matériaux bidimensionnels (graphène, dichalcogénures de métaux de transition) pourrait conduire à la conception d'hétérostructures 2D hybrides, combinant stabilité chimique, mobilité électronique et efficacité optique.

Cette étude apporte une contribution significative à la compréhension fondamentale des nanostructures à base de germanène et démontre que, grâce à la maîtrise de la géométrie et de la passivation des bords, il est possible de concevoir des matériaux aux propriétés électroniques et optiques sur mesure. Les GeNRs, par leur stabilité, leur anisotropie et leur capacité de modulation, se positionnent ainsi comme des candidats prometteurs pour la nanoélectronique, la photonique intégrée et les technologies quantiques émergentes.