

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

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

Mémoire de fin d'études  
Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*

*GUERFI Majda*

---

**PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES  
HETEROSTRUCTURES BIDIMENSIONNELLES**

---

**Sous la Direction de :**

**Dr. HAMIDANI Ali**

**Juin 2022**

---

## *Remerciement*

---

**Tout d'abord**, je tiens à remercier Dieu de m'avoir donné le courage et la force d'accomplir cette mémoire .

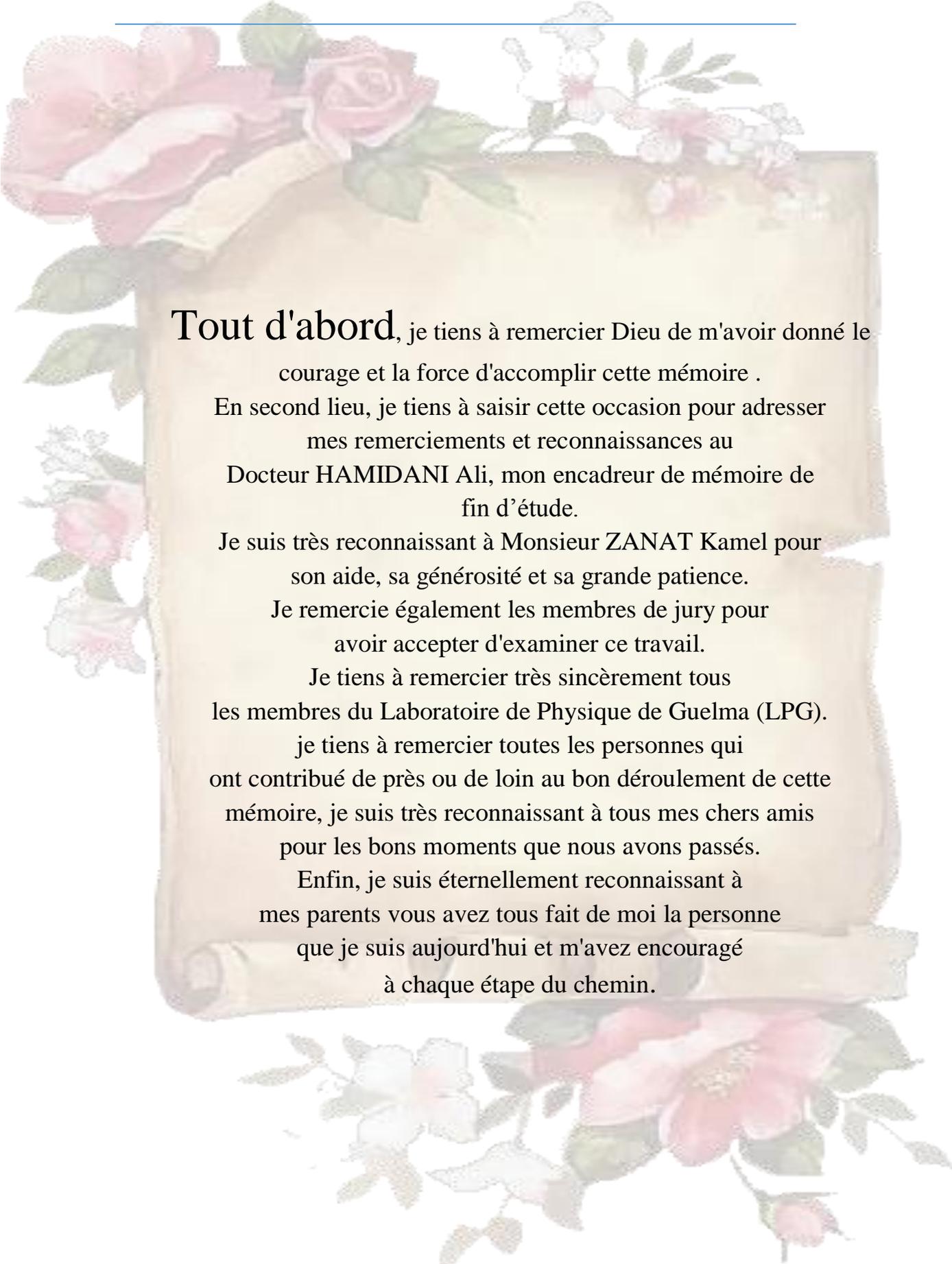
En second lieu, je tiens à saisir cette occasion pour adresser mes remerciements et reconnaissances au Docteur HAMIDANI Ali, mon encadreur de mémoire de fin d'étude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur ZANAT Kamel pour son aide, sa générosité et sa grande patience.

Je remercie également les membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres du Laboratoire de Physique de Guelma (LPG).  
je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette mémoire, je suis très reconnaissant à tous mes chers amis pour les bons moments que nous avons passés.

Enfin, je suis éternellement reconnaissant à mes parents vous avez tous fait de moi la personne que je suis aujourd'hui et m'avez encouragé à chaque étape du chemin.



---

## *Dédicace*

---

**Je** veux me dédie d'avoir fait confiance en moi, et de ne jamais avoir abandonné.

Aux personnes les plus chères de ma vie : ma mère et mon père.

A mon cher frère YAHYA ABD AL HAYE, mes chers sœurs BESMA, AYA et mes chers Ami qui m'ont toujours encouragé.

Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à rendre ce projet possible.

*Majda*



---

## Résumé

---

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des hétéro-structures MXène/GaN, en choisissant  $\text{TM}_2\text{CX}_2$  (TM = Ti, Hf et Zr) comme MXènes représentatifs. En utilisant la méthode pseudo-potential (PP) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos calculs révèlent que la présence de GaN diminue la bande interdite (gap). Par ailleurs, les structures de bande électronique du  $\text{TM}_2\text{CO}_2$  monocouche sont presque préservées dans l'hétéro-structure combinée  $\text{TM}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$ . Il est bien connu que les calculs DFT simples basés sur des fonctionnelles de corrélation d'échange locales ou semi-locales ne parviennent pas à décrire l'énergie de bande interdite correcte. Pour cette raison nous avons utilisé le fonctionnel non local, hybrides Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE). Nos résultats confirment que le GGA sous-estime les valeurs d'énergie de la bande interdite (gap). Nos résultats indiquent que ces hétéro-structures, en raison de leur énergie de gap, peuvent être utiles dans le domaine thermoélectrique.

**Mots clés :** pseudo-potential, matériaux MXènes, DFT, Hétéro-structures

---

## ملخص

---

في هذا العمل، بحثنا في الخصائص والبنية والإلكترونية للبنية غير المتجانسة MXene/GaN ، واخترنا (  $TM_2CX_2$  (TM=Ti, Hf et Zr ) كمثل MXenes استخدام طريقة الجهد الكاذب (PP) للموجة المستوية بناءً على نظرية دالية الكثافة (DFT) . بالنسبة لحد التبادل والارتباط ، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA). تكشف حساباتنا أن وجود GaN يحسن النطاق المحظور (الفجوة). من ناحية أخرى، يتم الحفاظ تقريبًا على هيكل النطاق الإلكتروني لـ  $TM_2CO_2$  في البنية غير المتجانسة  $TM_2CO_2/GaN$ . تشير نتائجنا إلى أن هذه الهياكل غير المتجانسة، بسبب فجوة طاقتها، يمكن أن تكون مفيدة في المجال الكهروحراري.

**الكلمات المفتاحية:** الجهد الكاذب، مواد MXene ، DFT، الهياكل غير المتجانسة

---

## *Abstract*

---

In this work, we investigated the structural and electronic properties of MXene/GaN hetero-structures, choosing  $\text{TM}_2\text{CX}_2$  (TM = Ti, Hf and Zr) as representative MXenes. Using the pseudo-potential (PP) method based on the formalism of density functional theory (DFT). For the term of the exchange and correlation potential, we used the generalized gradient approximation (GGA). Our calculations reveal that the presence of GaN in these hétéro-structures decreases the band gap. On the other hand, the electronic band structures of  $\text{TM}_2\text{CO}_2$  and monolayer GaN are almost preserved in the combined  $\text{TM}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$  hetero-structure. . It is well known that simple DFT calculations based on local or semi-local exchange correlation functionals fail to describe the correct bandgap energy. For this reason, we used the non-local functional, hybrid Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE). We confirm that the GGA underestimates the bandgap energy values. Our results indicate that these hetero-structures, due to their gap energy, can be useful in the thermoelectric field.

**Keywords:** pseudo-potential, MXene materials, DFT, hetero-structures

---

## *Table Des Matières*

---

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé	III
ملخص	IV
Abstract	V
Table Des Matières	I
Liste Des Figures	III
Liste Des Tableaux	V
Introduction Générale	1
Chapitre 01	4
I. Hétérostructures:	5
I.1 Introduction :	5
I.2. Matériaux bidimensionnels (2D) :	5
Chapitre 02	30
Introduction :	31
II. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):	31
II.1 Equation de Schrödinger :	32
II.2 : Théorie de la fonctionnelle de la densité :	33
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :	33
II.2.2 Les équations de Kohn-Sham :	33
II.3. Les fonctionnelle d'échange-corrélation :	35
II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :	38
II.5. Les pseudo-potentiels:	40
II.5.1. Fondements:	40
II.5.2. Pseudo potentiels à norme conservée :	41
II.5.3. Pseudo potentiels ultra-soft de vanderbilt (USPP) :	42
II.5.4. La méthode PAW:	44
Chapitre 03	49

I. Introduction :	50
II. Détail de calcul :	50
III. Propriétés structurales :	51
IV. Propriétés électroniques :	53
Conclusion Générale	64

---

## *Liste Des Figures*

---

<b>Fig (I.1) :</b> Étapes du processus d'exfoliation mécanique pour l'isolation de matériaux 2D. ....	6
<b>Fig (I.2) :</b> Étapes du processus de lithiation et d'intercalation électrochimique pour la production de nanofeuillets 2D. ....	6
<b>Fig (I.3) :</b> Différents types de dimensions et matériaux nanostructurés 2D avec : 0D/2D, 1D/2D, 3D/2D combinaisons .....	8
<b>Fig (I.4) :</b> Schéma du réseau en nid d'abeille du graphène.....	8
<b>Fig (I.5) :</b> Représentation schématique du tableau périodique avec les éléments de métal de transition (bleu) et de chalcogènes (jaune) mis en évidence qui forment les matériaux TX <sub>2</sub> en couches .....	10
<b>Fig (I.6) :</b> Vues supérieure et latérale de (a) la phase 1H et (b) la phase 1T des TMDC monocouches. Les atomes de métal de transition sont représentés en vert et les atomes des chalcogènes sont en jaune .....	10
<b>Fig (I.7) :</b> Structure générale des TMDCs en couches. (a) Phase 1T (b) Phase 2H (c) Phase 3R Les chiffres représentent le nombre de couches dans la cellule unitaire. Les lettres représentent la symétrie structurale, T : trigonal, H : hexagonal, R : rhomboédrique. Les séquences d'empilement de 1T, 2H, 3R sont (AbC AbC), (AbA BaB), (AbA CaC BcB) .....	11
<b>Fig (I.8) :</b> Polytypes de MoS <sub>2</sub> monocouche. Le polytype 1T prismatique trigonal est métastable et métallique, il n'existe pas à l'état naturel. La phase hexagonale 2H est semi-conductrice et thermodynamiquement favorable. Elle possède deux couches décalées dans une cellule unitaire. La phase rhomboédrique 3R avec trois couches décalées dans une cellule unitaire et est également semi-conductrice .....	12
<b>Fig (I.9) :</b> Structure du réseau en nid d'abeille d'un nitrure de bore hexagonal. ....	13
<b>Fig (I.10) :</b> (A) structure cristalline stratifiée et anisotrope du phosphore noir. (B) Energies de la bande interdite de plusieurs matériaux stratifiés. La gamme de bande interdite de chaque matériau 2D peut être obtenue en contrôlant l'épaisseur, la déformation et le champ électrique .....	16
<b>Fig (I.11) :</b> Eléments pouvant constituer la phase MAX .....	17
<b>Fig (I.12) :</b> (A) Particules de Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> avant traitement (B) Particules de Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> après exfoliation de Al par traitement HF .....	18
<b>Fig (I.13) :</b> Synthèse du MXène .....	19
<b>Fig (I.14) :</b> Illustration schématique de la méthode de dépôt assistée par plasma pour la croissance du graphène sur h-BN et le Morié de l'hétérostructure. Les	

flèches blanches indiquent la couche de graphène (barres d'échelle 100 nm) .	22
.....	22
<b>Fig (I.15) :</b> Illustration schématique de la formation d'hétérojonctions latérales graphène/h-BN par la méthode de croissance CVD	23
<b>Fig (I.16) :</b> Schéma d'un matériau 2D hétérostructuré	24
<b>Fig (II.1) :</b> Interdépendance des équations de Kohn et sham.	35
<b>Fig (II.2) :</b> Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.	40
<b>Fig (II.3) :</b> Illustration schématique des potentiels tout-électron (lignes pleines) et pseudo électron (lignes pointillées) et leurs fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel se rejoignent tous les électrons et les pseudo-électrons est désigné par $r_c$ .	41
<b>Fig (II.4) :</b> Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	44
<b>Fig (III.1) :</b> Structure de $TM_2CO_2$ (TM = Ti, Hf et Zr).	51
<b>Fig (III.2) :</b> Structure de GaN	51
<b>Fig (III.3) :</b> Hétérostructure de $TM_2CO_2$ (TM = Ti, Hf, Zr) / GaN	52
<b>Fig (III.4) :</b> Structure de bande de $Ti_2CO_2$ /GaN hétérostructures	54
<b>Fig (III.5) :</b> Structure de bande de $Hf_2CO_2$ /GaN hétérostructures.	54
<b>Fig (III.6) :</b> Structure de bande de $Zr_2CO_2$ /GaN hétérostructures.	55
<b>Fig (III.7) :</b> Structure de bande de $Ti_2CO_2$ /GaN hétérostructures	56
<b>Fig (III.8) :</b> Structure de bande $Hf_2CO_2$ /GaN hétérostructures	56
<b>Fig (III.9) :</b> Structure de bande $Zr_2CO_2$ /GaN hétérostructures.	57
<b>Fig (III.10) :</b> La densité d'états électronique $Ti_2CO_2$ /GaN hétérostructures.	58
<b>Fig (III.11) :</b> La densité d'états électronique $Hf_2CO_2$ /GaN hétérostructures.	58
<b>Fig (III.12) :</b> La densité d'états électronique $Zr_2CO_2$ /GaN hétérostructures.	59
<b>Fig (III.13) :</b> Les densités d'états $TM_2CO_2$ et $TM_2CO_2$ /GaN hétérostructure	60

---

## *Liste Des Tableaux*

---

<b>Tableau 1:</b> les application des hétérostructure .....	25
<b>Tableau 2:</b> Paramètres de mailles des composés $\text{TM}_2\text{CO}_2$ , GaN et les hétérostructures $\text{TM}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$ .....	52
<b>Tableau 3:</b> Les résultats de DFT et HSE.....	55

## *Introduction Générale*

Les progrès rapides de la physique de la matière condensée dans la science des matériaux et la nanotechnologie conduisent à se concentrer sur ce domaine. Des recherches approfondies récentes sur la conception et la synthèse de nouveaux matériaux ont conduit à de nombreux développements pratiques et conceptuels dans cette direction. Plus précisément, les matériaux bidimensionnels (2D) ont fourni une vaste classe de matériaux cristallins à haute stabilité. Les matériaux bidimensionnels ont suscité un grand intérêt en raison de leurs excellentes propriétés, telles qu'une mobilité élevée, une conductivité électrique élevée et une résistance mécanique élevée, ainsi que de longues longueurs de diffusion de spin pour les dispositifs spintroniques. De nombreuses recherches se sont concentrées sur les matériaux 2D purs.

Cependant, le dopage dans les matériaux 2D a reçu une attention croissante car le dopage peut obtenir de nouvelles propriétés, telles qu'un comportement semi-conducteur et de spin simultané, permettant une sensibilité élevée et une efficacité de récupération de puissance élevée. La découverte et l'isolement réussis du graphène en 2004, et la synthèse ultérieure de semi-conducteurs en couches et d'hétérostructures autres que le graphène, ont conduit à une explosion dans le domaine des matériaux bidimensionnels (2D) explorant leur croissance, une nouvelle application physique et potentielle à l'échelle atomique.

La famille des matériaux (2D) a ajouté de nombreux autres membres, allant des dichalcogénures métalliques en couches aux "MXènes", avec une large gamme de propriétés chimiques, physiques et électroniques. Les MXènes forment une classe particulièrement large de matériaux 2D (plus de 20 composés synthétisés à ce jour) constitués de feuillets de carbures ou nitrures de métaux de transition. Ces matériaux, synthétisés pour la première fois en 2011, sont obtenus par exfoliation chimique de céramiques nanolamellaires : Ils ont été regroupés sous un terme générique de  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1, 2, \text{ ou } 3$ ), plus communément dénommées phases MAX, où M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 13 et 14 du tableau périodiques et l'élément X est soit le carbone ou l'azote. Ces matériaux - souvent qualifiés d'argiles conductrices - trouvent des applications très prometteuses dans divers domaines tels que le stockage d'énergie

Avec l'avènement de nouveaux matériaux 2D, une véritable physique 2D commence à émerger (par exemple, pas d'ordre à longue portée, excitons 2D, transitions commensurable-incommensurable, etc.). Les hétérostructures formées à partir des matériaux 2D jouent un rôle important dans la technologie et elles ont été largement utilisées comme composants importants d'appareils électroniques. Des hétérojonctions peuvent être formées en connectant deux matériaux dissemblables. Elles ont été utilisées dans de nombreux dispositifs semi conducteurs, tels que les cellules solaires, les photodétecteurs, les lasers semi-conducteurs et les diodes

électroluminescentes (LED). La formation des hétérostructures peut être verticale ou latérale. Selon la structure de l'hétérostructure, la méthode de fabrication variera.

Ces matériaux sont composés latéralement de liaisons covalentes fortes qui offrent une grande stabilité dans le plan. D'autre part, les faibles forces inter-couches de van der Waals (vdW) nous permettent d'isoler les monocouches 2D et de les réempiler dans des hétérojonctions empilées arbitraires sans avoir à tenir compte de la commensurabilité atomique comme dans leurs homologues en structure massif. Par conséquent, un nouveau domaine de recherche sur les hétérojonctions formées à partir de matériaux en couches 2D a émergé des couches 2D empilées verticalement peuvent être formées par empilement mécanique, une méthode rapide et pratique pour former ces hétérostructures.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales et électroniques des hétérostructures à base des matériaux MXènes. Un intérêt particulier est porté à cause de leurs utilisations. Le présent mémoire est organisé comme suit : Dans le premier chapitre, nous voyons de manière assez détaillée les matériaux les matériaux bidimensionnels et les hétérostructures en détaillant sa microstructure et le protocole d'élaboration suivi.

Dans le second chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le troisième chapitre, dans la première partie, nous présenterons les propriétés structurales et électroniques des matériaux étudiés  $Ti_3AlC_2$  et  $TaAlC_2$ . Nous finirons par une conclusion générale.

**Chapitre 01**  
Notions de base des  
matériaux  
bidimensionnelles

## **I. Hétérostructures:**

### **I.1 Introduction :**

Ces dernières années, de plus en plus d'attention a été accordée aux matériaux bidimensionnels (2D) en raison de leurs excellentes propriétés électriques, optiques, thermiques et mécaniques. Pour caractériser les changements de propriétés en fonction de la couche et pour ouvrir la voie à leur intégration dans une multitude d'applications, il est essentiel d'explorer les synthèses fiables de matériaux 2D à une ou plusieurs couches.

### **I.2. Matériaux bidimensionnels (2D) :**

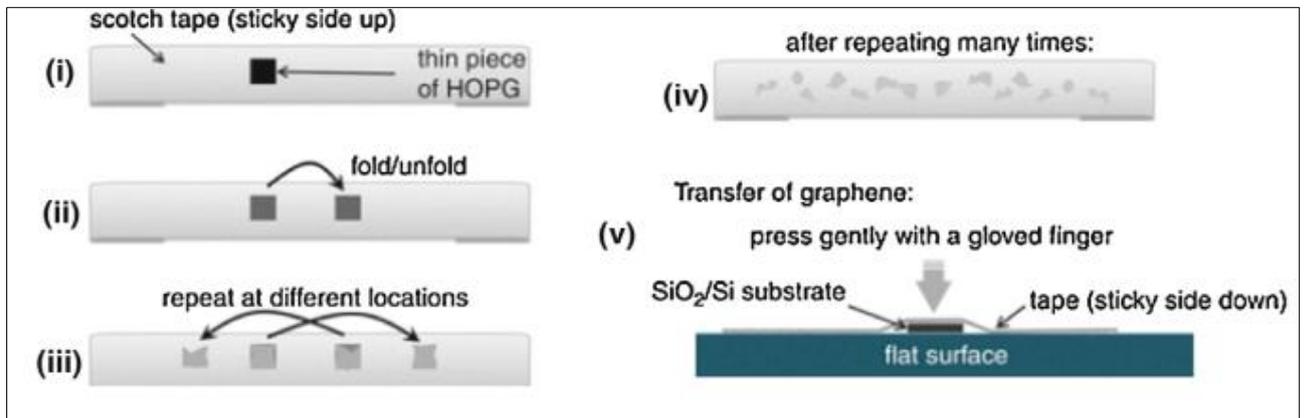
Les nouveaux dispositifs électroniques qui seront produits au cours de ce siècle deviendront une réalité grâce aux nanomatériaux bidimensionnels (2D) émergents basés sur le carbone (C), le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain (Sn), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le bore (B) et leurs combinaisons. Jusqu'à présent, de nombreux articles présentant des revues relatives aux matériaux 2D ont été présentés. Les matériaux bidimensionnels (2D) sont définis comme des matériaux en couches constitués d'une (ou de quelques) monocouche d'atomes. Avant l'isolement du graphène, une monocouche de graphite, en 2004<sup>1</sup>, depuis lors, la portée des matériaux 2D s'est rapidement élargie.

L'investigation intense des matériaux 2D a commencé avec l'isolement réussi du graphène en 2004<sup>1</sup>, une seule couche atomique de graphite, qui a ensuite été honorée par le prix Nobel de physique en 2010. Depuis lors, la portée des matériaux 2D s'est rapidement élargie. avec des ajouts comme le bore hexagonal, le bisulfure de molybdène, le phosphorène et bien d'autres. Aujourd'hui, plus de 50 matériaux appartenant à la famille des matériaux 2D ont été synthétisés ou exfoliés<sup>2</sup>, tandis que plus d'un millier de matériaux 2D stables ont été théoriquement prédits<sup>3</sup>.

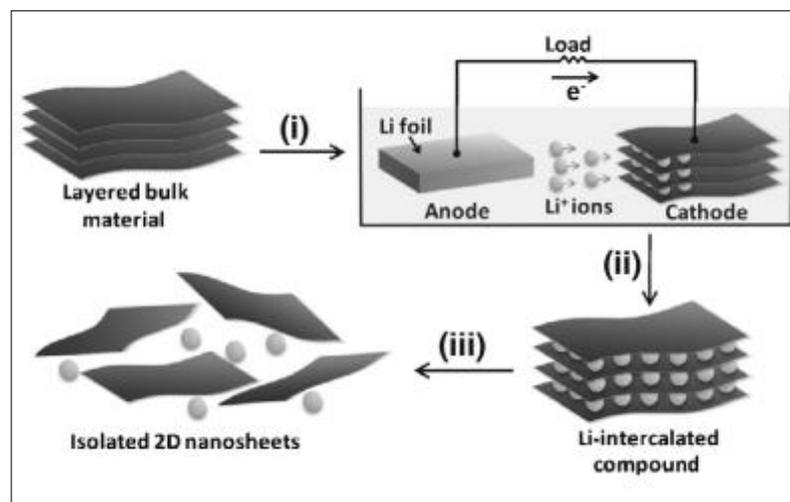
#### **I.2.1 Préparation des matériaux 2D :**

La première méthode couronnée de succès pour obtenir des matériaux 2D consiste à l'exfoliation mécanique de leurs cristaux massifs à l'aide de bandes de scotch (Fig I.1)<sup>1</sup>. Avec cette méthode, des flocons monocouches ou à quelques couches peuvent être obtenus sans introduire trop de défauts. Bien que cette méthode ne soit pas adaptée à la production à grande échelle. Les films exfoliés mécaniquement présentent normalement une cristallinité élevée par rapport aux échantillons obtenus par d'autres méthodes. Pour améliorer la production de matériaux 2D, les méthodes d'exfoliation telles que l'exfoliation électrochimique<sup>4</sup>, assistée par

des solvants <sup>5</sup> et l'intercalation de lithium (Fig I.2)<sup>6</sup> ont été développées. Ces approches peuvent fournir des nanoflocons 2D massifs dans des solutions, mais la taille latérale et l'épaisseur des ne peuvent pas être contrôlées avec précision. La qualité des flocons 2D se dégrade généralement lors du processus chimique, ce qui reste un problème dans ce domaine.



*Fig (I.1) : Étapes du processus d'exfoliation mécanique pour l'isolation de matériaux 2D<sup>7</sup>.*



*Fig (I.2) : Étapes du processus de lithiation et d'intercalation électrochimique pour la production de nanofeuillets 2D<sup>8</sup>.*

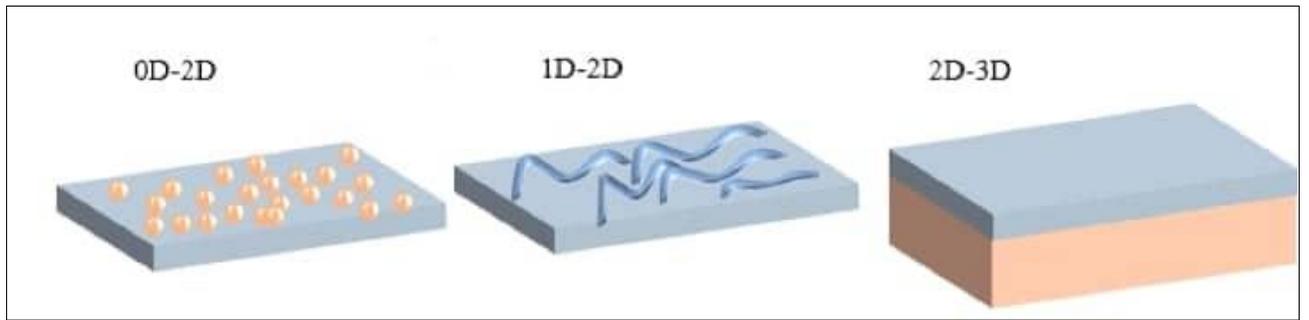
**I.2.2 Concept de base sur les matériaux 2D:**

Les matériaux 2D, également appelés matériaux topologiques 2D ou matériaux monocouches, peuvent être définis comme des matériaux cristallins comportant une seule couche d'atomes ou de composés chimiques. Ces matériaux sont des substances dont l'épaisseur est de quelques nanomètres ou moins (un ou deux atomes d'épaisseur). Les propriétés extraordinaires de ces matériaux 2D ont ouvert de nouvelles opportunités aux scientifiques et aux ingénieurs pour accroître les activités de recherche dans ce nouveau domaine des matériaux d'ingénierie<sup>9</sup>. Le transport électronique est réalisé dans le plan 2D du matériau, où les électrons se déplacent librement<sup>10</sup>. En outre, les électrons ont un mouvement restreint dans la troisième direction, en raison de laquelle ce phénomène étant régi par la mécanique quantique.

Les matériaux 2D présentent généralement un module d'Young et une résistance élevés, le graphène étant même le matériau le plus résistant jamais connu<sup>11</sup>. En outre Les propriétés optiques et électroniques des matériaux 2D sont complètement différentes de celles des matériaux massifs en raison du confinement des électrons et de l'absence d'interactions entre les couches, qui jouent un rôle important dans la structure de bande présentée dans ces matériaux<sup>12</sup>.

D'autre part, les propriétés mécaniques et chimiques sont obtenues grâce aux effets géométriques (chiralité, dilution, défauts, etc.) et au rapport surface-volume élevé (il tend vers l'infini dans les matériaux les plus fins)<sup>13</sup>. De plus, les matériaux 2D n'ont pas de liaisons pendantes hors du plan et n'adhèrent à leur substrat ou à d'autres couches 2D que par des forces de Van der Waals. Ceci est très avantageux pour les applications de dispositifs électroniques, comme la fabrication de transistors à l'échelle supérieure<sup>14</sup>. En raison de leurs interactions de Van der Waals, les matériaux 2D sont également faciles à décoller ou à retirer de leur substrat de croissance et à transférer sur des substrats arbitraires.

Les premières études sur les vdWH se sont concentrées sur la combinaison des matériaux bidimensionnel en couches avec des nanostructures 0D (par exemple, des nanoparticules plasmoniques et des points quantiques) et 1D (par exemple, des nanofils et des nanorubans)<sup>15</sup>. Ces nouvelles structures 0D-2D et 1D-2D vdWHs ont permis de fabriquer de nombreux dispositifs très performants, tels que des photodétecteurs à réponse optique élevée et des transistors à vitesse et flexibilité élevées<sup>16</sup>. Les matériau bidimensionnel en couches peuvent également être intégrés à des matériaux en masse 3D pour former des structures 2D-3D<sup>17</sup>, qui suscitent un certain intérêt.



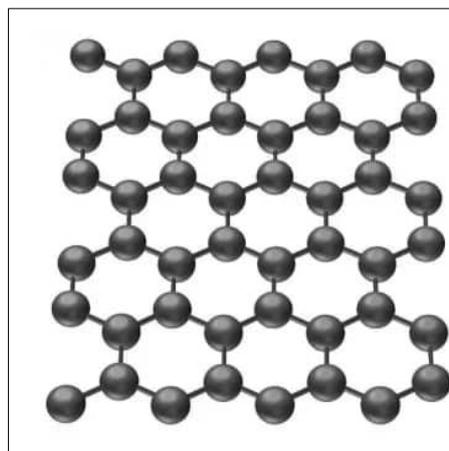
*Fig (I.3) : Différents types de dimensions et matériaux nanostructurés 2D avec : 0D/2D, 1D/2D, 3D/2D combinaisons<sup>18</sup>*

### **I.2.3 Exemples des matériaux (2D) :**

En raison de les propriétés des matériaux 2D et de leurs applications potentielles, d'autres matériaux 2D que le graphène, dont le nitrure de bore hexagonal (h-BN)<sup>19</sup>, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs)<sup>20</sup>, le phosphore noir (BP)<sup>21</sup> et la silicone<sup>22</sup>, font l'objet de recherches approfondies. Nous allons présenter quelques exemples de ces matériaux 2D.

#### **I.2.3.a Graphène :**

Le graphène a été le premier matériau 2D à être découvert en 2004<sup>1</sup> et a été intensément étudié depuis lors. Avec une épaisseur de 0,355 nm, un module d'Young de 1 TPa et une mobilité des porteurs pouvant aller jusqu'à 200,000 Vs/cm<sup>2</sup>, il s'agit du matériau le plus fin<sup>23</sup>, le plus solide<sup>24</sup> et le plus conducteur<sup>25</sup> connu à ce jour. Le graphène est une couche atomique unique d'un cristal de graphite. Ses atomes de carbone sont disposés en nid d'abeille avec une longueur de liaison de 141 pm<sup>26</sup>, (voir la fig I.4).



*Fig (I.4) : Schéma du réseau en nid d'abeille du graphène<sup>27</sup>.*

L'un des avantages du graphène est que ses propriétés électroniques peuvent être modulées de manière externe, ce qui est utile pour des applications telles que les capteurs chimiques, les photodétecteurs ou les cellules solaires<sup>28</sup>. Cependant, le graphène est un semi-métal et peut être facilement dopé de type n ou de type p par un dopage de substitution dans le réseau, un dopage électrostatique ou un dopage de surface. En raison de sa mobilité extrêmement élevée, le graphène est également intéressant pour les applications de transistors RF, car il est corrélée à des fréquences de commutation élevées. Cependant, comme il s'agit d'un matériau à gap zéro, les dispositifs à transistor ont un faible rapport marche/arrêt de  $< 10$ , ce qui le disqualifie pour une utilisation en électronique numérique. Le graphène a été modifié chimiquement en différentes versions telles que le graphane<sup>29</sup>, le graphone<sup>30</sup>, le graphyne<sup>30</sup>, le graphdiyne<sup>30</sup>, le fluorographène<sup>31</sup> ou le graphène<sup>32</sup>.

Enfin, le graphène peut également être utilisé comme capteur électromécanique<sup>33</sup> pour mesurer la déformation, la pression ou la force. Les feuilles vierges de graphène ont une sensibilité à la déformation, également appelée facteur de jauge, de 6,1, ce qui est plus supérieure à celle des métaux (0,3), mais toujours bien inférieure à celle du silicium (50-100). D'une part, le facteur de jauge peut être considérablement augmenté en créant un film avec des flocons de graphène qui se chevauchent ou se touchent, où le changement de résistance provient du changement de la surface de contact des paillettes. Pour de tels dispositifs, des facteurs de jauge de 150-300 et plus ont été rapportés<sup>34</sup>.

### **I.2.3.b Dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) :**

Les chalcogenides de métaux de transition (TMC) sont des structures semi-conductrices à couches minces du type  $MX_2$ , où M est un atome de métal de transition (Mo, W, etc.) et X est un atome de chalcogène (S, Se ou Te)<sup>35</sup>. Une couche d'atomes M est prise en sandwich entre deux couches d'atomes X. Ces matériaux ont des structures en couches de la forme chalcogène-métal-chalcogène (X-M-X), avec les atomes de chalcogène dans deux plans hexagonaux séparés par un plan d'atomes métalliques. La symétrie globale des TMDC est hexagonale ou rhomboédrique, et les atomes métalliques ont une coordination octaédrique ou trigonal prismatique<sup>36</sup>. La structure dans le plan des TMDC monocouches peut avoir deux phases différentes, prismatique trigonale (phase 1H) et octaédrique (phase 1T), comme le montre la fig (I.6). Divers polymorphes peuvent être formés en contrôlant les séquences d'empilement et les éléments constitutifs. Les phases 1T, 2H et 3R sont les structures cristallines courantes des TMDC en masse, où le chiffre (1, 2 ou 3) désigne le nombre de couches répétées dans la cellule unitaire et la lettre (T, H ou T, H ou R) représente la symétrie structurale des atomes M et X

(T : Trigonal, H : Hexagonal et R : Rhomboédrique). 1T, 2H, et 3R ont des séquences d'empilement de AbC, AbA BaB, et AbA CaC BcB dans la cellule unitaire, respectivement (Fig I.7)<sup>37</sup>.

1																	18
H																	He
2																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
Rb	Sr	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Fig (I.5) : Représentation schématique du tableau périodique avec les éléments de métal de transition (bleu) et de chalcogènes (jaune) mis en évidence qui forment les matériaux TX<sub>2</sub> en couches<sup>38</sup>

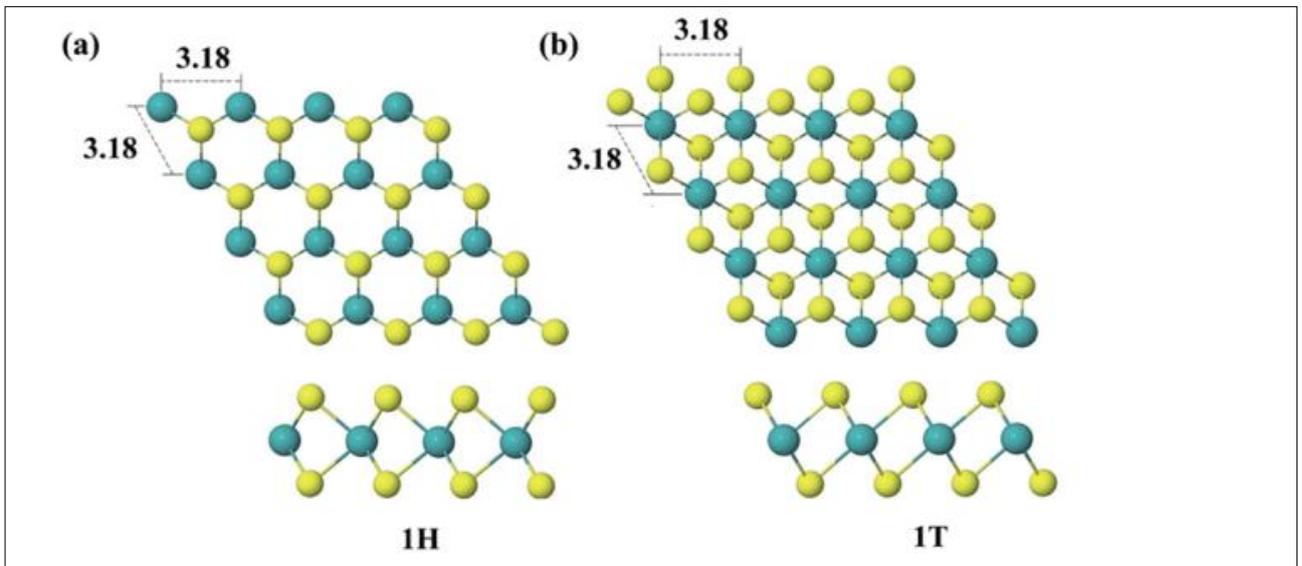
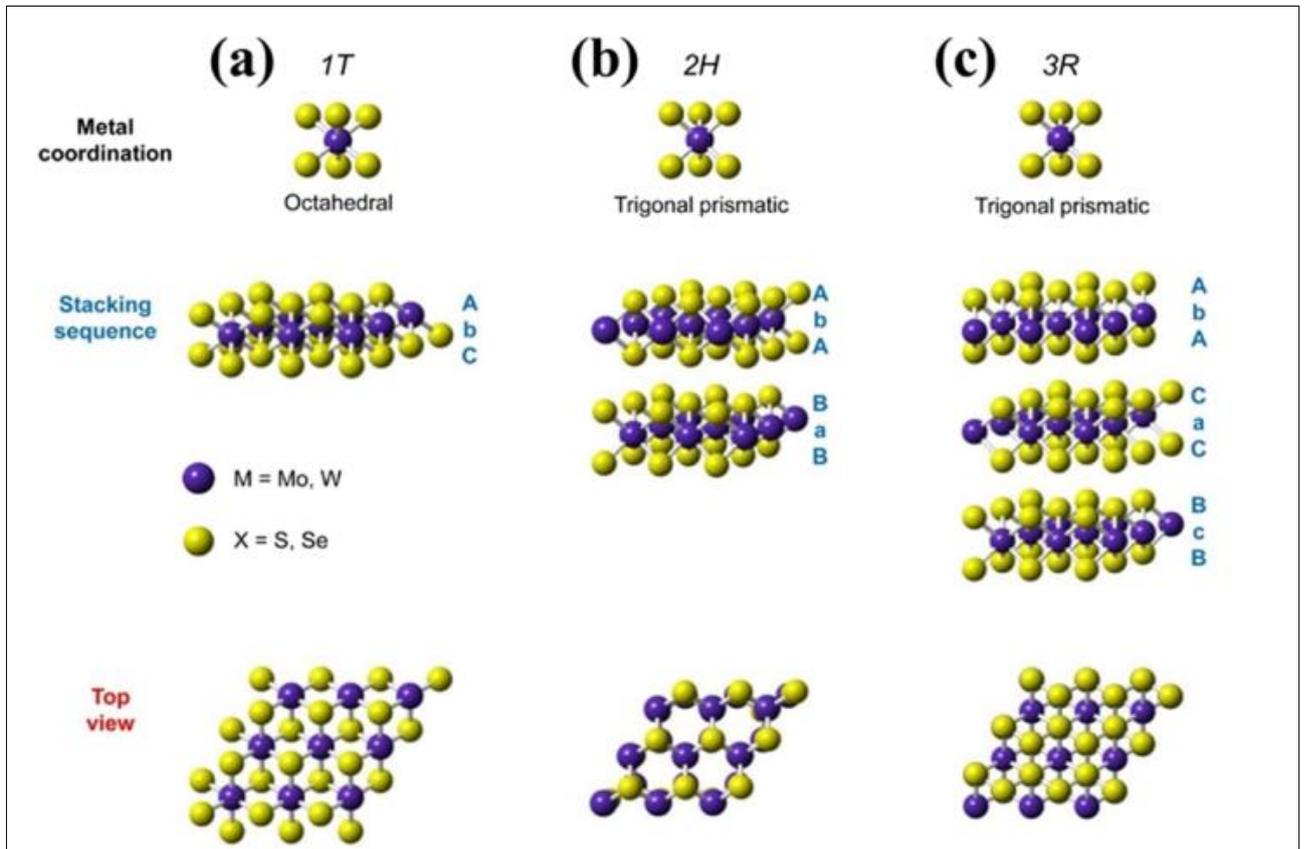


Fig (I.6) : Vues supérieure et latérale de (a) la phase 1H et (b) la phase 1T des TMDC monocouches. Les atomes de métal de transition sont représentés en vert et les atomes des chalcogènes sont en jaune<sup>39</sup>.

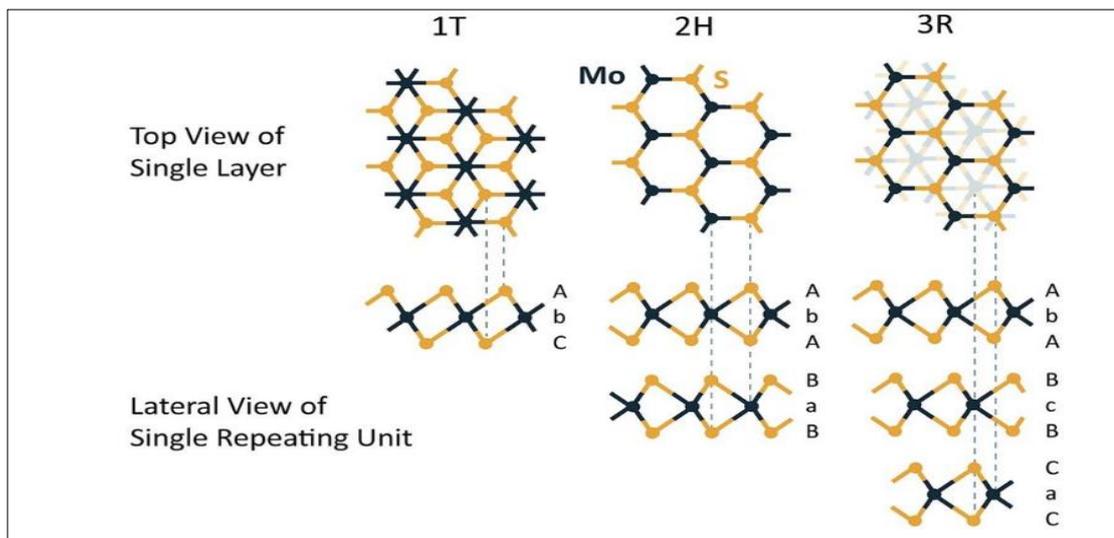


*Fig (I.7) : Structure générale des TMDCs en couches. (a) Phase 1T (b) Phase 2H (c) Phase 3R Les chiffres représentent le nombre de couches dans la cellule unitaire. Les lettres représentent la symétrie structurale, T : trigonal, H : hexagonal, R : rhomboédrique. Les séquences d'empilement de 1T, 2H, 3R sont (AbC AbC), (AbA BaB), (AbA CaC BcB)<sup>37</sup>.*

les couches adjacentes de TMDC sont faiblement maintenues ensemble par la force de van der Waals, les monocouches de TMDC peuvent également être directement séparées des cristaux en vrac (indépendamment de l'artificialité ou du minéral naturel) par du scotch, appelé exfoliation mécanique, et elles peuvent également être fabriquées par des processus de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)<sup>40</sup>.

À température ambiante, lorsque l'épaisseur du TMDC diminue, passant d'un matériau massif à une monocouche, sa bande interdite varie de 1 eV à 2 eV et la mobilité des porteurs atteint plus de  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . En raison de la variation de la bande interdite qui entraîne des caractéristiques électriques accordables, certaines propriétés distinctives sont observées dans le TMDC, par exemple, l'effet Hall de vallée <sup>41</sup>, la polarisation de vallée <sup>42</sup>, la supraconductivité <sup>43</sup> et la caractéristique photoélectrique <sup>44</sup>. L'absence de bandes pendantes dans le TMDC est une autre raison qui le rend attrayant pour une utilisation dans un matériau de canal FET.

Le MoS<sub>2</sub> est l'un des TMD les plus typiques ; il possède une bande interdite directe de 1,8 eV en monocouche, qui peut être réglée de différentes manières<sup>45</sup>. Une monocouche de MoS<sub>2</sub> a une épaisseur de 6,5 Å et a été utilisée dans des capteurs chimiques et de gaz<sup>46</sup>. En outre, le MoS<sub>2</sub> a des applications dans des domaines tels que l'électronique flexible, le stockage et la récolte d'énergie ainsi que la catalyse électrochimique<sup>45</sup>. C'est le TMDC le plus étudié en raison de sa stabilité chimique, de sa robustesse et de ses méthodes de synthèse simples. Il existe en trois polytypes : une forme métallique 1T, une forme semi-conductrice 2H et une forme semi-conductrice 3R<sup>47</sup>, comme le montre la fig (I.8).



**Fig (I.8) :** Polytypes de MoS<sub>2</sub> monocouche. Le polytype 1T prismatique trigonal est métastable et métallique, il n'existe pas à l'état naturel. La phase hexagonale 2H est semi-conductrice et thermodynamiquement favorable. Elle possède deux couches décalées dans une cellule unitaire. La phase rhomboédrique 3R avec trois couches décalées dans une cellule unitaire et est également semi-conductrice<sup>47</sup>.

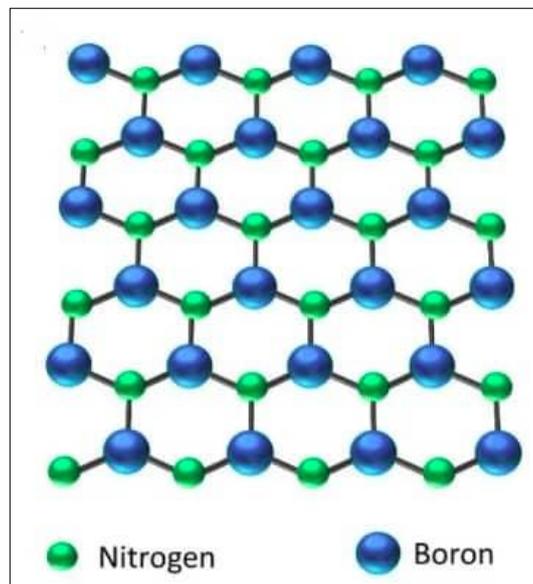
Le MoS<sub>2</sub> est typiquement dopé de type n<sup>47</sup>. Comme pour le graphène, la concentration de dopage peut être facilement ajustée, par exemple par un traitement chimique de surface ou un dopage électrostatique<sup>48</sup>. En ce qui concerne les propriétés optiques, le MoS<sub>2</sub> monocouche absorbe entre 5 et 10 % de la lumière au-dessus de sa bande interdite, selon la longueur d'onde<sup>49</sup>. D'un point de vue mécanique, il présente une rigidité dans le plan de ~180 N/m (environ la moitié de celle du graphène) et un module d'Young de ~270 GPa (légèrement supérieur à celui de l'acier)<sup>50</sup>.

Les propriétés mises en évidence ci-dessus, font du MoS<sub>2</sub> un matériau prometteur pour une variété d'applications. L'un des principaux intérêts réside dans l'utilisation du MoS<sub>2</sub> comme matériau de canal pour les transistors à effet de champ (FET) à échelle ultra en raison de sa mobilité élevée et de son électrostatique favorable à des épaisseurs de canal atomiquement fines

<sup>51</sup>. De plus, le MoS<sub>2</sub> peut être cultivé ou transféré de manière séquentielle sur des couches d'oxyde empilées <sup>48</sup>, ce qui pourrait de multiples couches de transistors intégrés de manière monolithique sur une seule puce. Enfin, la nature flexible et robuste du MoS<sub>2</sub> a été utilisée pour créer des transistors flexibles.

### I.2.3.c Nitrure de Bore hexagonal hBN :

Le nitrure de bore hexagonal, ou hBN, est un autre matériau 2D qui a été largement étudié pour des applications électroniques. Le nitrure de bore existe sous trois configurations de réseau dont certaines sont isomorphes au carbone : une forme wurtzite rare, une forme cubique analogue au diamant et une forme hexagonale semblable au graphite <sup>52</sup>. Le hBN en masse est constitué de feuilles empilées selon le principe de Van der Waals avec une disposition en réseau en nid d'abeille des atomes de bore et d'azote dans chaque couche, similaire à celle du graphène, voir la figure (I.8). La longueur de la liaison entre le bore et azote est de 144 pm <sup>53</sup>, ce qui est très proche du graphène et se traduit par un décalage de réseau d'environ 1,7 % seulement entre les deux matériaux.



*Fig (I.9) : Structure du réseau en nid d'abeille d'un nitrure de bore hexagonal.*

En ce qui concerne ses propriétés mécaniques, le hBN sous sa forme monocouche ou multicouche est très résistant avec un module de Young de 0,865 TPa <sup>54</sup> et présente une conductance thermique dans le plan très élevée d'environ 400 W/mK <sup>55</sup>, ce qui est supérieur à la plupart des métaux. En outre, il est chimiquement très inerte chimiquement et thermiquement stable <sup>56</sup>.

D'un point de vue électrique, le hBN possède une grande bande interdite d'environ 6 eV<sup>57</sup>, ce qui en fait un isolant. Il a un champ de rupture de 0,8 V/nm<sup>58</sup>, similaire à celui de l'oxyde de silicium ou d'aluminium (0,5 V/nm), et une faible constante diélectrique de 3-4<sup>58</sup>.

Les propriétés du hBN en font un matériau intéressant pour une variété d'applications. Sa nature isolante combinée à sa surface ultra-lisse, chimiquement inerte et hautement stable en température, permet la passivation ou l'encapsulation. Par exemple, les films de hBN déposés par CVD sur du nickel ont protégé le substrat de l'oxydation dans un environnement riche en oxygène jusqu'à 1100 heures dans un environnement riche en oxygène jusqu'à 1100°C<sup>59</sup>. En outre, les revêtements hBN peuvent servir de barrière de diffusion pour les interconnexions en cuivre<sup>60</sup>. En particulier en ce qui concerne d'autres matériaux 2D tels que le graphène et le MoS<sub>2</sub>, l'encapsulation du hBN est efficace pour réduire la diffusion des porteurs et augmenter leur mobilité. Dean et. al ont démontré une mobilité des porteurs de 40 000 cm<sup>2</sup> /Vs à température ambiante pour le graphène sur un substrat hBN<sup>61</sup>, ce qui est trois fois supérieur à leurs dispositifs de base sur oxyde de silicium.

En outre, le nitrure de bore hexagonal peut être utilisé comme diélectrique<sup>62</sup>. Le hBN monocouche ou multicouche a été incorporé, par exemple, comme diélectrique de grille dans des transistors à effet de champ (FET) à base de MoS<sub>2</sub><sup>63</sup> et transparents lorsqu'on utilise un substrat polymère et du graphène comme électrode de grille<sup>64</sup>. Enfin, Le hBN peut être utilisé comme diélectrique dans les applications de mémoire non volatile, comme le documentent de nombreux rapports<sup>65</sup>.

#### **I.2.3.d Phosphorène :**

Le phosphore existe sous trois formes dans la nature : (i) le phosphore blanc utilisé comme pétard, (ii) le phosphore rouge utilisé dans les allumettes, et (iii) le phosphore noir obtenu par transformation de phase du phosphore blanc ou du phosphore rouge à haute température et à haute pression. En exfoliant le phosphore noir en couches selon la même méthode que celle utilisée pour obtenir du graphène à partir du graphite, on obtient du phosphore noir 2D, du phosphore rouge et du phosphore blanc<sup>66</sup>, le phosphorène, peut être préparé, comme le montre la figure (I.10)<sup>67</sup>. Le phosphore ne présente pas une structure plane comme le graphène, mais plutôt une structure en nid d'abeille pliée dans une direction en raison de la présence d'une paire d'électrons solitaires. Parmi les cinq électrons de valence d'un atome de phosphore, trois forment des liaisons covalentes avec les atomes de phosphore les plus proches et les deux autres existent en tant que paire solitaire. La paire solitaire fait que la structure du phosphore est plissée.

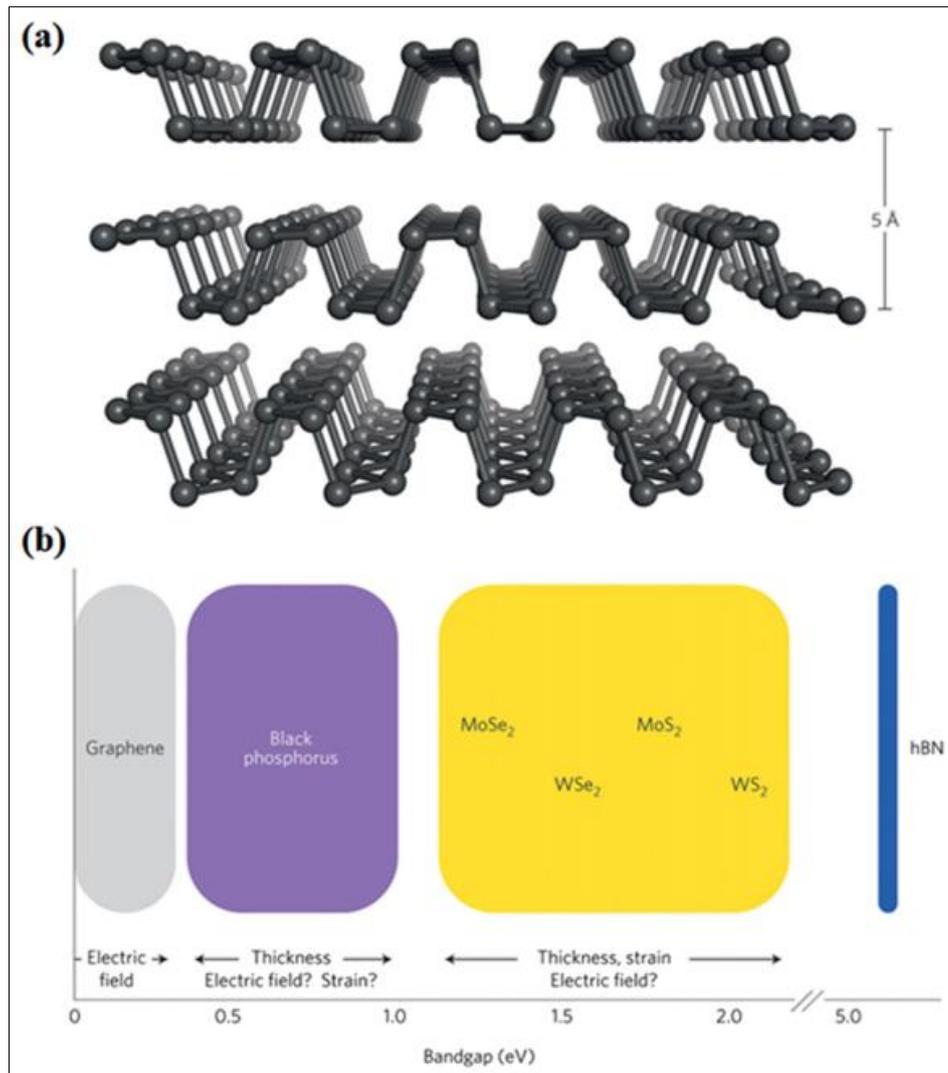
Le phosphorène est l'allotrope cristallin 2D du phosphore constitué d'une seule couche d'atomes comme le graphène, qui possède un gap non nul ( $\approx 0,1$  eV) tout en affichant une mobilité électronique élevée. Ces qualités en font un meilleur matériau électronique que le graphène<sup>68</sup>. Notamment, une propriété particulière est observée dans quelques couches de phosphorène, à savoir le transport anisotrope dans différentes orientations cristallines du phosphorène<sup>69</sup>. Plus précisément, le transport dans la direction armchair (direction x) est beaucoup plus efficace que dans la direction zigzag. Une contrainte de compression (ou de traction) peut réduire (ou élargir) la bande interdite du phosphorène, tandis qu'un champ électrique dans le plan peut réduire la bande interdite du phosphorène. Le phosphorène est un matériau semi-conducteur de type p avec une bande interdite de 0,31-0,36 eV, une mobilité des porteurs de  $286 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , et présente une photoluminescence dans le domaine optique visible<sup>69</sup>. En outre, le phosphorène possède une capacité spécifique élevée, une excellente stabilité et une conductivité électrique élevée<sup>70</sup>.

En outre, une caractéristique de semi-conducteur de type p émerge dans le phosphorène. Lorsque la mobilité des trous dépasse  $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  dans certaines directions<sup>71</sup>, le phosphorène devient un matériau 2D important pour les dispositifs électroniques. Un rapport ultérieur montre que le courant de drain des transistors à effet de champ basés sur le phosphorène peut être modulé à 105, ce qui signifie que le rapport  $I_{on}/I_{off}$  atteint 105<sup>72</sup>. La bande interdite accordable du phosphorène permet de réagir à différents régimes spectraux, du visible à l'infrarouge, ce qui peut être appliqué à la fabrication de photodétecteurs multi-spectraux<sup>73</sup>.

Le nombre de couches de phosphore noir modifie ses caractéristiques électroniques. Alors que la bande interdite du phosphore noir brut est de 0,34 eV, la bande interdite augmente à 1,0 eV lorsque l'épaisseur diminue jusqu'à une monocouche<sup>74</sup>. La taille de la bande interdite du phosphore noir est accordable dans la gamme 0,34-1,0 eV, qui est située entre la bande interdite du graphène et des dichalcogénures métalliques (Fig I.10)<sup>75</sup>. Le phosphore noir présente une excellente propriété de transport d'électrons. La mobilité de charge du phosphore est d'environ  $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ <sup>76</sup>, ce qui est beaucoup plus élevé que celui des chalcogénures de métaux de transition.

Le principal défi pour l'application étendue du phosphorène est sa stabilité environnementale, ce qui signifie qu'il peut être facilement oxydé<sup>77</sup>. Pour éviter l'oxydation de la surface qui entraîne une diminution des performances du dispositif, certaines solutions ont été adoptées, par exemple l'utilisation de h-BN<sup>78</sup>, d'une couche atomique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>79</sup> et d'un

polymère fluoré hydrophobe <sup>80</sup> comme matériaux d'encapsulation pendant le processus d'empilement de van der Waals.



*Fig (I.10) : (A) structure cristalline stratifiée et anisotrope du phosphore noir. (B) Energies de la bande interdite de plusieurs matériaux stratifiés. La gamme de bande interdite de chaque matériau 2D peut être obtenue en contrôlant l'épaisseur, la déformation et le champ électrique <sup>75</sup>.*

### I.2.3.e les Mxènes :

Les matériaux bidimensionnels présentent l'avantage d'un rapport beaucoup plus élevé du nombre d'atomes de surface sur le nombre d'atomes massifs par rapport à leurs homologues tridimensionnels, ce qui permet de limiter l'utilisation du matériau dans certaines applications pour lesquelles l'exposition de surface joue un rôle important. De plus, ils présentent souvent des propriétés électroniques uniques. Depuis la découverte du graphène, autres matériaux 2D ont été synthétisés. allotropes élémentaires (silicium, germanique , ...) et des

composés comme le graphane <sup>76</sup>, les dilcogénures de métaux de transition ( $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$  ...etc) ou encore le nitrure de bore hexagonal hBN . Cependant, le manque de flexibilité de ces matériaux et l'impossibilité de faire varier significativement leur composition chimique au-delà de quelques pour cent atomiques limitent la possibilité d'optimiser leurs propriétés et par conséquent leur domaine d'application.

Dans ce contexte, une nouvelle classe de matériaux 2D à la chimie versatile a été découverte en 2011 à l'université de Drexel (Philadelphie, USA), les MXènes <sup>81</sup>. Ils sont synthétisés par élimination de la couche d'élément A dans les précurseurs céramiques nano-lamellaires tridimensionnels que sont les phases MAX , où M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 13 et 14 du tableau périodiques et l'élément X est soit le carbone soit l'azote <sup>82</sup>. fig (I.11).

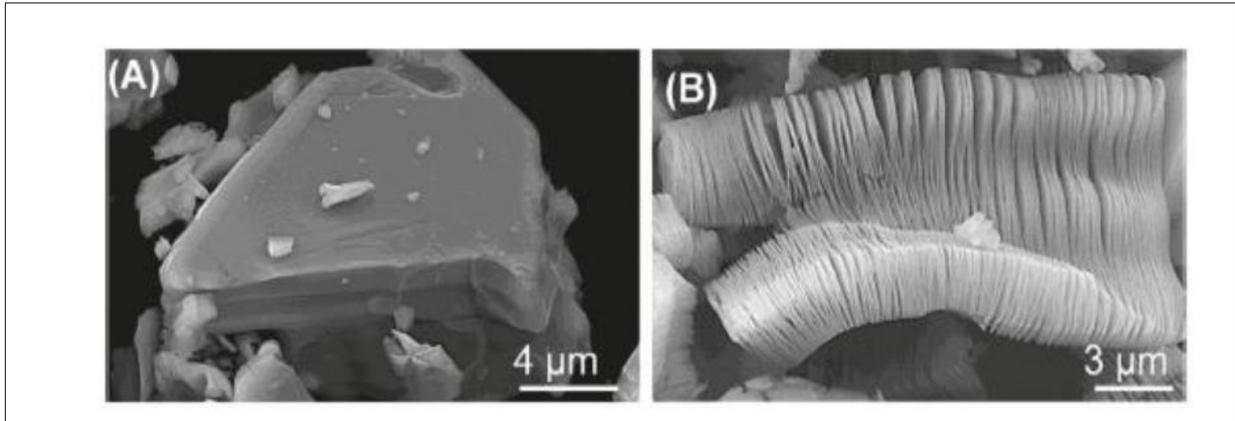
Tableau périodique des éléments montrant les éléments constituant la phase MAX. Les éléments sont colorés en fonction de leur position dans le tableau : les métaux de transition (M) sont en jaune, les éléments des colonnes 13 et 14 (A) sont en rose, et les éléments du groupe du carbone et de l'azote (X) sont en bleu. Le schéma est intitulé 'MAX' avec 'M' en jaune, 'A' en rose et 'X' en bleu, accompagné de la formule  $M_{n+1}A_nX_n$ .

Fig (I.11) : Eléments pouvant constituer la phase MAX <sup>83</sup>

### a. Synthèse :

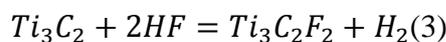
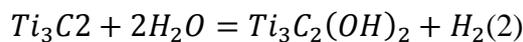
Les MXènes sont synthétisés par exfoliation de l'élément A de la phase MAX. La première synthèse a été publiée en 2011 par Naguib et al <sup>81</sup> . Au cours de cette synthèse, une poudre de la phase MAX ( $Ti_3AlC_2$ ) a été immergée dans l'acide fluorhydrique (HF) concentré pour éliminer l'aluminium. La suspension finale a été lavée à l'eau ultra pure par plusieurs cycles de centrifugation jusqu'à ce que le pH du surnageant soit d'environ 6. La poudre finie a été filtrée et séchée. Le MXène ( $Ti_3C_2T_x$ ) synthétisé se présente sous la forme d'un empilement de plusieurs couches, dit « multicouches ». L'élimination de l'aluminium s'explique par les forces de liaison anisotropes mises en jeu dans les phases MAX. Les liaisons M-A sont plus faibles que les liaisons M-X, ce qui explique que l'aluminium (A de la phase MAX) puisse être

facilement éliminé, conduisant à la formation de couches  $M_{n+1}X_n$  liés entre-eux par des liaisons faibles de type hydrogène et/ou Van der Waals. La Figure I.10 reporte des images MEB obtenues avec la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  et le MXène correspondant, à savoir  $Ti_3C_2T_x$ . Le caractère 2D de ce matériau peut être clairement observé.



*Fig (I.12) : (A) Particules de  $Ti_3AlC_2$  avant traitement (B) Particules de  $Ti_3C_2T_x$  après exfoliation de Al par traitement HF <sup>84</sup>.*

Le mécanisme réactionnel proposé lors du processus d'exfoliation conduisant à la formation du MXène est indiqué ci-dessous <sup>85</sup> :



Comme indiqué par ces équations, des groupements terminaux tels que -F et -OH se fixent afin de passiver la surface des feuillets. Néanmoins, la formation de groupements terminaux tels que -O a également été observée <sup>86-87</sup>.

Bien que le fluorure d'aluminium formé (équation 1) (ou un oxyfluorure d'aluminium) soit relativement soluble et puisse être éliminé lors des étapes de lavage, il a été montré que dans certains cas il pouvait être inclus dans le MXène en fonction de sa cristallisation ou de son élimination en fonction de plusieurs critères, comme le rapport massique MAX/HF, la durée et la température du traitement d'exfoliation <sup>88</sup>. Il a également été montré que les différents paramètres de synthèse, comme la température, la durée, la concentration en HF, mais aussi la macrostructure du traitement initial La phase MAX (méthode de synthèse/taille des particules)

pourrait jouer un rôle significatif dans le rendement d'exfoliation et/ou la qualité structurale et microstructurale des MXènes formés<sup>84</sup>. De même, les conditions d'exfoliation doivent être ajustées en fonction de la nature du métal de transition de la phase MAX initiale du fait de la variation de l'énergie de liaison M-A. Par exemple, les énergies de liaisons de Ti-Al et Nb-Al dans  $Ti_2AlC$  et  $Nb_2AlC$  ont été respectivement estimées à environ 0,98 eV et 1,21 eV<sup>89</sup>. Par conséquent, la durée de traitement doit être plus conséquente et la concentration en HF plus élevée pour exfolier la phase  $Nb_2AlC$  par rapport à la phase  $Ti_2AlC$ <sup>90</sup>. L'épaisseur des feuillets ( $n$  dans  $M_{n+1}X_n$ ) est également un paramètre important à prendre en compte pour définir les conditions d'exfoliation à utiliser, puisque plus la feuille est fine (valeur de  $n$  plus petite) plus les conditions de traitement doivent être adoucies. Par exemple, l'immersion de la poudre de  $Ti_2AlC$  dans l'acide fluorhydrique HF à 50% pour former  $Ti_2CT_x$  dans les mêmes conditions que celles qui permettent la formation de  $Ti_3C_2T_x$  conduit à sa dissolution partielle (over-etching)<sup>84</sup>. Afin d'obtenir  $Ti_2CT_x$ , il est alors nécessaire de réduire la concentration en HF de 50% à 10%. D'un point de vue cristallographique, il est important de noter que les MXènes multicouches conservent le même groupe spatial que la phase MAX, à savoir  $P6_3/mmc$ , leurs diffractogrammes sont caractérisés par un décalage vers les petits angles du (001)<sup>85</sup>. Le décalage est associé à l'augmentation de la distance entre les couches, ce qui conduit à une augmentation du paramètre de réseau  $c$ , comme le montre schématiquement la figure I.13. Ce dernier paramètre lié à l'espacement basal peut être facilement déterminé à partir des raies attribuables aux pics (001) tandis que les paramètres de maille  $a$  et  $b$  peuvent être déterminés à partir de la raie (110).

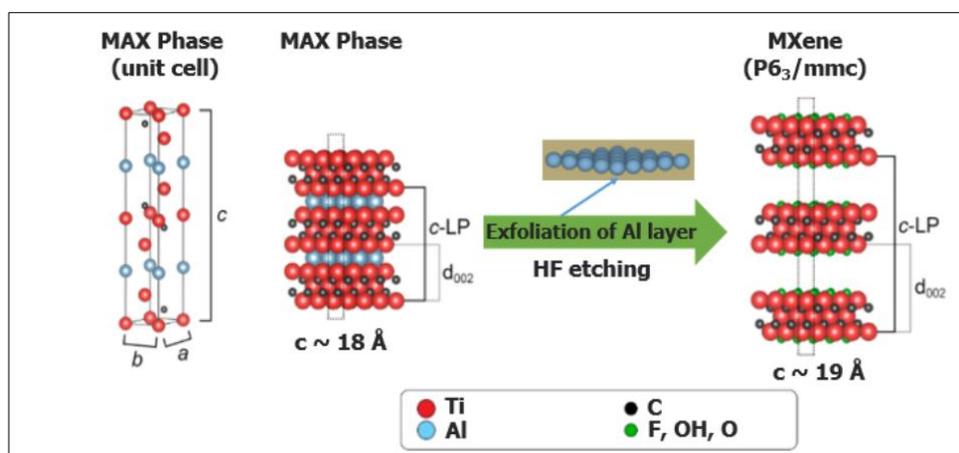


Fig (I.13) : Synthèse du MXène<sup>86</sup>

### b. Propriétés :

Les propriétés les plus remarquables des MXènes en dehors des avantages induits par leur caractère 2D sont leur très bonne conductivité électronique et leurs propriétés hydrophiles<sup>87</sup>.

De plus, de nombreuses compositions, soit à cœur (jouant sur la nature des éléments M et X au sein de la phase précurseur MAX) soit en surface (jouant sur la nature des groupements terminaux partiellement accordables par le choix du milieu exfoliant) sont Cette polyvalence chimique est un levier remarquable pour adapter les propriétés des MXènes aux besoins d'applications spécifiques.

À titre d'exemple:

Propriétés électroniques : Des études théoriques ont montré que les propriétés électroniques des MXènes varient entre celles d'un métal et celles d'un semi-conducteur, ce qui dépend largement de la nature des éléments M et X ainsi que de la nature chimique des éléments  $T_x$  groupes terminaux Par exemple,  $Ti_3C_2T_x$  a un caractère métallique et les MXènes à base de Mo ont des propriétés électroniques plus proches de celles des semi-conducteurs, avec une bande interdite de 0,05 eV<sup>88</sup>. Il a été prédit que d'autres MXènes tels que  $Ti_2CT_x$ ,  $W_2CT_x$  présentent un caractère semi-conducteur lorsqu'ils sont fonctionnalisés par des atomes d'oxygène<sup>76</sup>.

Propriétés mécaniques : Les MXènes fonctionnalisés avec des groupes terminaux de type -O auraient des paramètres de réseau significativement plus petits ainsi qu'une résistance mécanique plus élevée que ceux fonctionnalisés avec des groupes de type F et -OH<sup>89</sup>.

Propriétés catalytiques : D'autres études théoriques ont été réalisées pour élucider les performances catalytiques des MXènes par rapport à la réaction de dégagement de dihydrogène et il a été montré que l'énergie libre d'adsorption d'hydrogène ( $\Delta GH$ ) varie en fonction de la nature du métal de transition présent dans les MXènes et ceux à base sur le chrome et fonctionnalisés par des atomes d'oxygène ont une valeur de ( $\Delta GH$ ) proche de zéro, suggérant que ces MXènes seraient les plus actifs<sup>90</sup>.

Propriétés de séparation : Il a été théoriquement proposé par Berdiyrov et al.<sup>91</sup> montré. Le fait que la surface du MXene (chargée négativement) permette le stockage de cations de différentes valences par interaction électrostatique, ces propriétés rendent le MXène intéressant pour une utilisation dans les procédés de séparation et de purification.

Propriétés de stockage électrochimique: Comme nous l'avons vu, la nature du milieu d'exfoliation influence fortement les propriétés macroscopiques des MXènes, puisque certains milieux permettent un délaminage spontané du matériau en solution aqueuse. L'obtention d'un MXène fortement délaminé présente un grand intérêt pour les applications de stockage et de conversion. en raison d'une surface exposée importante<sup>92</sup>.

Composites : Afin d'élargir encore le champ des applications, de nombreuses études sont menées pour former des composites à partir de MXènes et tirer parti de leur surface spécifique théoriquement élevée, ainsi que de leurs propriétés électroniques et mécaniques. Les MXènes sont étudiés dans les composites pour servir de renfort mécanique <sup>93</sup>, de co-catalyseur <sup>94</sup> et/ou pour augmenter la conductivité électronique <sup>95</sup>.

### **c. Application :**

Les propriétés susmentionnées permettent aux MXènes d'être utilisés dans des applications aussi variées que les accumulateurs <sup>91</sup>, les supercondensateurs <sup>91</sup>, le blindage électromagnétique <sup>96</sup>, l'électronique, la photo-catalyse <sup>97</sup>, la nanomédecine <sup>98</sup>, le dessalement de l'eau<sup>91</sup> ou bien encore la séparation et la purification de liquides ou de gaz <sup>99</sup>.

### **I.2.4. Les hétérostructures :**

Les cristaux 2D peuvent être assemblés en hétérostructures <sup>100</sup>, où les monocouches sont maintenues ensemble par les forces de van der Waals. Étant donné qu'un grand nombre de cristaux 2D est actuellement disponible, il devrait être possible de créer une grande variété d'hétérostructures.

#### **I.2.4.1 : Fabrication d'hétérostructures 2D:**

En raison des structures de couche des matériaux 2D, la formation de l'hétérostructure peut être de manière verticale ou latérale. Selon l'architecture des hétérostructures, les méthodes de fabrication varient. Ici, nous classons les processus de fabrication en deux catégories: l'une est la méthode d'empilage mécanique et l'autre est la synthèse directe.

#### **a. Hétérostructures par empilement manuel:**

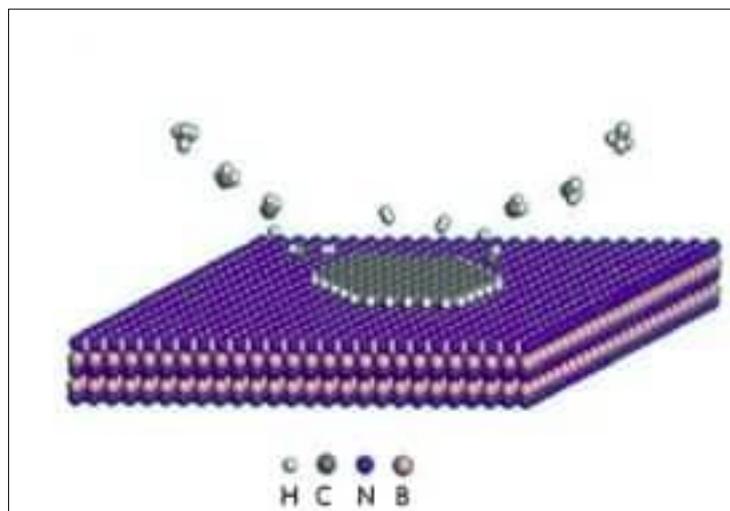
Grâce à l'invention des méthodes d'exfoliation<sup>6</sup> et de transfert<sup>101</sup> de matériaux en couches, les flocons 2D exfoliés par voie mécanique ou chimique exfoliés mécaniquement ou chimiquement peuvent être empilés manuellement pour former des hétérostructures 2D, où la force vdW entre les couches maintient fermement l'hétérostructure en toute sécurité. Les flocons 2D peuvent être exfoliés mécaniquement/chimiquement à partir de matériaux massives ou isolées des couches 2D synthétiques (cultivées) sur des substrats. L'ordre d'empilement et l'interface de l'hétérojonction sont critiques pour leurs propriétés électriques et optiques. La possibilité de former différents empilements. L'orientation de réseau d'empilement fournit à l'interface de l'hétérojonction des propriétés physiques accordables en fonction de la force d'interaction des deux matériaux superposés.

## b. Synthèse directe des hétérostructures 2D :

Bien que la technique d'exfoliation puisse produire des cristaux 2D de haute qualité pour l'étude fondamentale, il reste difficile de contrôler l'emplacement, le nombre de couches et l'interface des cristaux produits et de l'interface de l'hétérojonction produite, ce qui entrave la fabrication pratique. Très récemment, la technique CVD s'est révélée très prometteuse pour la production de blocs de construction 2D à grand domaine pour les hétérostructures TMD. Elle permet également la synthèse directe de diverses hétérojonctions 2D avec une interface empilée verticalement ou cousue latéralement. Ici, Nous présentons ici les hétérojonctions verticales et latérales fabriquées par la méthode CVD séparément.

### b.1 Hétérojonctions 2D empilées verticalement :

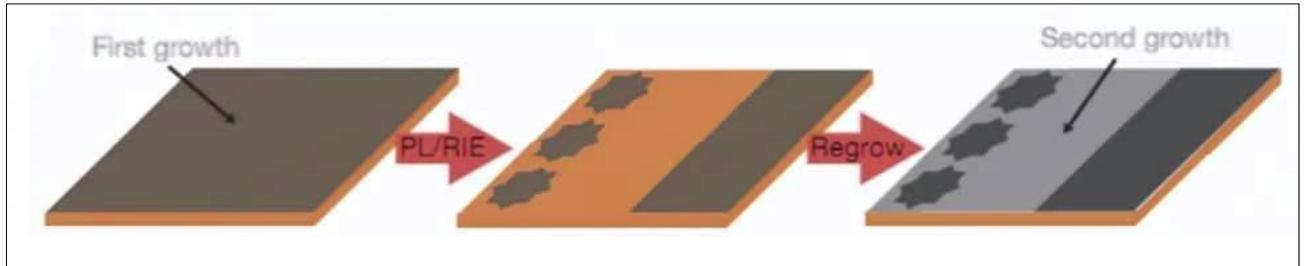
Avec les méthodes CVD, l'hétérojonction empilée verticalement peut être obtenue en faisant croître un matériau 2D sur un autre. être obtenue en faisant croître un matériau 2D sur un autre. La croissance directe permet en principe d'obtenir des interfaces d'hétérojonction propres. Puisqu'il n'existe qu'une interaction vdW entre les couches 2D, le mécanisme de l'épitaxie vdW est probable, où le décalage de réseau est le défi clé pour la réalisation de l'hétérojonction. Les premières expériences commencent à partir du graphène et du h-BN qui partagent une constance de réseau similaire. Yang et ses collègues ont rapporté une méthode de déposition assistée par plasma pour la croissance de graphène à domaine unique sur un substrat h-BN (Fig I.14) <sup>102</sup>.



*Fig (I.14) : Illustration schématique de la méthode de dépôt assistée par plasma pour la croissance du graphène sur h-BN et le Morié de l'hétérostructure. Les flèches blanches indiquent la couche de graphène (barres d'échelle 100 nm) <sup>102</sup>.*

## b.2 Hétérojonctions 2D cousues latéralement :

Comme les matériaux 2D sont liés de manière covalente, l'hétérojonction latérale ne peut être formée que par croissance directe. Levendorf et ses collègues ont démontré l'hétérojonction latérale cousue graphène/h-BN en faisant croître du h-BN sur du graphène structuré par la méthode CVD, ce qui donne un film d'hétérojonction 2D continu (Fig I.15)<sup>103</sup>.



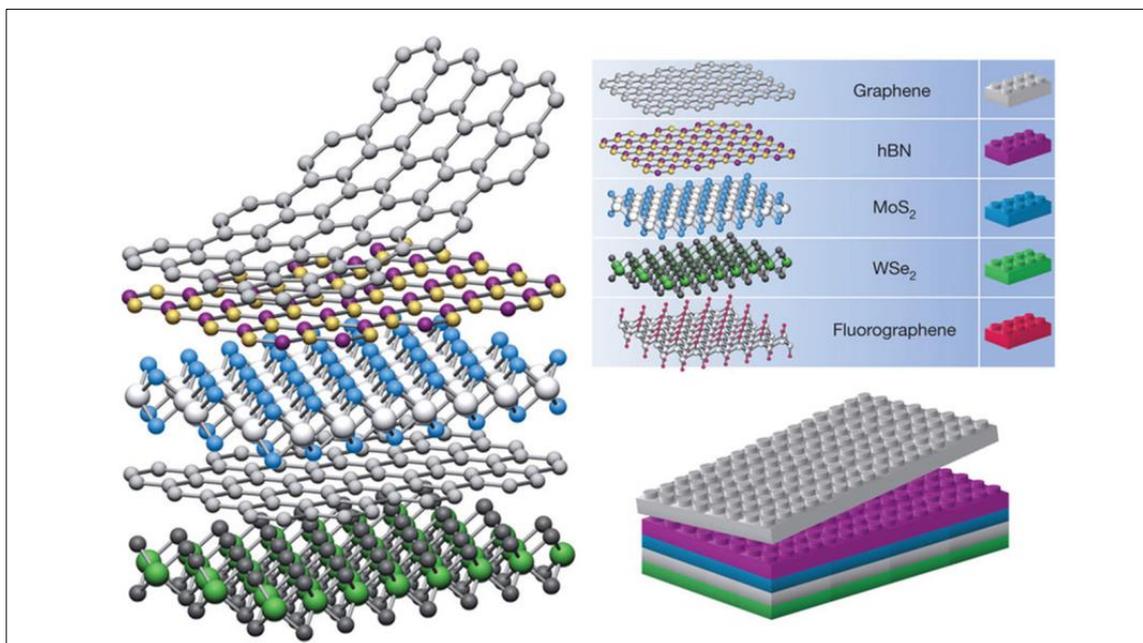
*Fig (I.15) : Illustration schématique de la formation d'hétérojonctions latérales graphène/h-BN par la méthode de croissance CVD <sup>103</sup>.*

### I.2.4.2 Types des hétérostructures (2D) :

Outre les matériaux 2D monocouches, les hétérostructures 2D ont été étudiées théoriquement et expérimentalement, et leurs nouvelles propriétés sont adaptées, ce qui offre de nombreuses applications potentielles. Les hétérostructures 2D verticales composées de différentes couches simples présentent de nouvelles propriétés électroniques et optiques, telles qu'une mobilité élevée des porteurs <sup>104</sup> et des performances de photoréponse parfaites <sup>105</sup>, qui peuvent être utilisées pour concevoir des transistors <sup>106</sup> et des dispositifs photoélectroniques <sup>107</sup>. Contrairement aux structures d'empilement vertical, les structures d'assemblage latéral dans le plan monocouche sont également utilisées pour construire des dispositifs fonctionnels.

Pour réaliser des fonctions de dispositifs plus contrôlables, la façon d'accorder les propriétés par la structure est devenue un sujet de préoccupation majeur pour les chercheurs. La tunabilité des hétérostructures basées sur des matériaux 2D a été démontrée dans les hétérostructures à base de graphène <sup>108</sup>. Par exemple, les séquences d'empilement, le dopage et les différentes géométries se sont avérés être des moyens efficaces pour modifier les propriétés. Jusqu'à présent, un grand nombre d'hétérojonctions 2D fabriquées en laboratoire peuvent être classées en deux types différents en fonction de leur structures <sup>109</sup>: (1) hétérostructures verticales empilées couche par couche ; (2) les LHS où les matériaux 2D sont cousus de manière sans couture dans un panneau.

Dans les hétérostructures 2D verticales, le composant atomique isolé peut être assemblé pour former de nouveaux matériaux en couches empilés dans une séquence précisément sélectionnée. Les différentes couches dans les hétérostructures verticales sont généralement combinées par une interaction de van der Waals (vdW). Dans les hétérostructures 2D latérales, différents panneaux atomiques 2D sont assemblés dans une seule couche atomique en raison de leur structure similaire et de leur faible décalage de réseau. En raison de la faible interaction vdW, les techniques d'exfoliation mécanique et de transfert mécanique sont utilisées avec succès pour fabriquer l'hétérostructure verticale, ce qui en fait l'un des domaines de recherche les plus chauds de ces dernières années. Cependant, deux problèmes principaux limitent les performances des dispositifs 2D basés sur des hétérostructures verticales : (1) les contaminants entre les couches et (2) l'orientation de l'empilement induite par le processus d'empilement <sup>110</sup>. Pour surmonter ces limitations, l'hétérojonction latérale a été proposée comme l'une des solutions. Des performances intrinsèques améliorées par rapport à celles des transistors verticaux à base de graphène ont été rapportées dans les LHS <sup>111</sup>.



*Fig (I.16) : Schéma d'un matériau 2D hétérostructuré <sup>110</sup>*

**I.2.4.3 : Applications des hétérostructure :****Tableau 1:** les application des hétérostructure

Type d'hétérojonction	Structure des couches	Application	Performances de l'appareil	Réf
Semi-métal/ semi-conducteur	Graphene/MoS <sub>2</sub>	Biocapteur à ADN	Détection de la concentration d'ADN 1 atto mole	Loan et al. <sup>112</sup>
	Graphene/WS <sub>2</sub>	Cellules solaires	Rendement de conversion de puissance 3,3	Shanmugam et al. <sup>113</sup>
	Graphene/WS <sub>2</sub> /graphene/ h-BN	FETs verticaux	ON/OFF ratio > 1*10 <sup>6</sup>	Georgiou et al. <sup>114</sup>
Semi-métal/isolant	Graphene/h-BN	FETs	Mobilité 60 000 cm <sup>2</sup> /V s	Dean et al. <sup>115</sup>
	Graphene/h-BN/graphene	Thermoélectrique puissance	Coefficient Seebeck 99,3 μV/K ZT = 1,05* 10 <sup>6</sup>	Chen et al. <sup>116</sup>
Semi-conducteurs/ semi-conducteur	WSe <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub>	Cellules solaires	Efficacité de la conversion de puissance 0,2%.  Rendement quantique externe 1,5%.	Furchi et al. <sup>117</sup>
Semi-conducteur/ isolant	MoS <sub>2</sub> /h-BN/graphene	FETs	Mobilité >45 cm <sup>2</sup> /V s Rapport ON/OFF 10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>	Lee et al. <sup>118</sup>

**Références :**

- <sup>1</sup> Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. *science* 306.5696 (2004). 666.
- <sup>2</sup> Maździarz, M. 6(4). (2019). 048001.
- <sup>3</sup> Mounet, N., Gibertini, M., Schwaller, P., Campi, D., Merkys, A., Marrazzo, A., ... & Marzari, N. *Nature nanotechnology* 13.3 (2018). 246
- <sup>4</sup> Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., & Li, L. J. (2011)." *ACS nano* 5.3 (2011): 2332
- <sup>5</sup> Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., ... & Nicolosi, V. *Science* 331.6017 (2011). 568
- <sup>6</sup> Benavente, E., Santa Ana, M. A., Mendizábal, F., & González, G." *Coordination chemistry reviews* 224.1-2. (2002). 87.
- <sup>7</sup> S. Kar, S. Talapatra, in: B. Bhushan (Ed.). *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer Netherlands. (2012). 2630.
- <sup>8</sup> Zeng, Z., Yin, Z., Huang, X., Li, H., He, Q., Lu, G., Boey, F. and Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50. (2011). 11093
- <sup>9</sup> Gupta A., Sakthivel T., Seal S. *Progress in Materials Science*. 73. (2015). 44.
- <sup>10</sup> Fiori G., Bonaccorso F., Iannaccone G., Palacios T., Neumaier D., Seabaugh A., Banerjee S.K., Colombo L. *Nature Nanotechnology*. 9(10). (2014). 768.
- <sup>11</sup> Akinwande, D., Brennan, C. J., Bunch, J. S., Egberts, P., Felts, J. R., Gao, H., ... & Zhu, Y. *Extreme Mechanics Letters* 13. (2017). 42
- <sup>12</sup> Mas- Ballesté R., Gómez- Navarro C., Gómez- Herrero J., Zamora F. *2D Materials: To Graphene and Beyond. Nanoscale*. 3(1). (2011). 20.
- <sup>13</sup> Yazyev O.V., Chen Y.P. *Nature Nanotechnology*. 9(10). (2014). 755.
- <sup>14</sup> Chhowalla, M., D. Jena, and H. Zhang, *Nature Reviews Materials*,. 1(11). (2016). 16052.
- <sup>15</sup> Liu, Y.; Cheng, R.; Liao, L.; Zhou, H.; Bai, J.; Liu, G.; Liu, L.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Commun.* 2. (2011). 579.
- <sup>16</sup> Liao, L.; Lin, Y.-C.; Bao, M.; Cheng, R.; Bai, J.; Liu, Y.; Qu, Y.; Wang, K.L.; Huang, Y.; Duan, X. *Nature*. 467. (2010). 305.
- <sup>17</sup> Jariwala, D.; Marks, T.J.; Hersam, M.C. *Nat. Mater.* 16. (2016). 170.
- <sup>18</sup> Chhowalla, M.; Jena, D.; Zhang, H. *Nat. Rev. Mater.* 1. (2016). 16052.
- <sup>19</sup> Y. Lin, T.V. Williams, J.W. Connell, *Soluble, J. Phys. Chem. Lett.* 1(1). (2010). 277.
- <sup>20</sup> R. Lv, J.A. Robinson, R.E. Schaak, D. Sun, Y.F. Sun, T.E. Mallouk, M. Terrones. *Acc. Chem. Res.* 48(1). (2015). 56.

- <sup>21</sup> H. Liu, Y.C. Du, Y.X. Deng, P.D. Ye, *Chem. Soc. Rev.* 44(9). (2015). 2732.
- <sup>22</sup> A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonen, L. Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou, A review on silicene-new candidate for electronics. *Surf. Sci. Rep.* 67(1). (2012). 1.
- <sup>23</sup> Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., ... & Shen, Z. X. *Nano letters* 7.9 (2007). 2758.
- <sup>24</sup> Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. *science* 321.5887 (2008). 385
- <sup>25</sup> Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., ... & Stormer, H. L. *Solid state communications* 146.9-10 (2008). 351
- <sup>26</sup> Warner, J. H., Margine, E. R., Mukai, M., Robertson, A. W., Giustino, F., & Kirkland, A. I. *Science* 337.6091 (2012). 209.
- <sup>27</sup> Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. *Reviews of modern physics* 81.1 (2009). 109.
- <sup>28</sup> Lee, H., K. Paeng, and I.S. Kim, A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*,. 244. (2018). 36.
- <sup>29</sup> Fiori G., Lebègue S., Betti A., Michetti P., Klintonberg M., Eriksson O., Iannaccone G. *Physical Review B.* 82(15). (2010). 153404.
- <sup>30</sup> Peng Q., Dearden A.K., Crean J., Han L., Liu S., Wen X., De S. *Review of Properties, Synthesis, and Application in Nanotechnology. Science and Applications.* 7. (2004). 1.
- <sup>31</sup> Nair R.R., Ren W., Jalil R., Riaz I., Kravets V.G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A.S., Yuan S., Katnelson M.I., Cheng H.- M., Strupinski W., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Grigoreva I.V., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Geim A.K. 6(24). (2010). 2877.
- <sup>32</sup> Klintonberg M., Lebègue S., Katsnelson M.I., Eriksson O. *Physical Review B.* 81(8). (2010). 085433.
- <sup>33</sup> Zhao, J., G.-Y. Zhang, and D.-X. Shi, *Review. Chinese Physics B*, 22(5). (2013). 057701.
- <sup>34</sup> Hempel, M., Nezich, D., Kong, J., & Hofmann, M. *Nano letters* 12.11 (2012). 5714
- <sup>35</sup> Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., ... & Iijima, S. *Nature nanotechnology* 5.8 (2010). 574
- <sup>36</sup> Choi, M., Park, Y. J., Sharma, B. K., Bae, S. R., Kim, S. Y., & Ahn, J. H. *Science advances* 4.4 (2018): eaas8721.
- <sup>37</sup> Chia, X., Eng, A. Y. S., Ambrosi, A., Tan, S. M., & Pumera, M. *Chemical reviews* 115(21). (2015). 11941.
- <sup>38</sup> A. Kuc. *Chem. Modell.* 11. (2014). 1
- <sup>39</sup> Fan, X. L., Yang, Y., Xiao, P., & Lau, W. M. *Journal of Materials Chemistry A* 2(48)(2014). 20545

- <sup>40</sup> Wang, X.; Xia, F. *Nature materials* 14.3 (2015). 264.
- <sup>41</sup> Mak, K.F.; McGill, K.L.; Park, J.; McEuen, P.L. *Science*. 344. (2014).1489.
- <sup>42</sup> Zeng, H ; Dai, J ; Yao, W ; Xiao, D.; Cui, X. *Nat. Nanotechnol.*, 7. (2012). 490.
- <sup>43</sup> Kong, D ; Cui, Y. *Nature. Chemistry*. 1. 3. (2018). 45.
- <sup>44</sup> Yin, X.; Ye, Z.; Chenet, D.A.; Ye, Y.; O'Brien, K.; Hone, J.C.; Zhang, X. *Science*. 344, (2014). 488
- <sup>45</sup> Li X., Zhu H. *Journal of Materiomics.*; 1(1). (2015). 33.
- <sup>46</sup> Yazyev O.V, Kis A. *Materials Today.*; 18(1). (2015). 20
- <sup>47</sup> Song, I., C. Park, and H.C. Choi. *RSC Advances*. 5(10). (2015). 7495.
- <sup>48</sup> Kang, K., Xie, S., Huang, L., Han, Y., Huang, P. Y., Mak, K. F., ... & Park, J. *Nature* 520(7549). (2015). 656.
- <sup>49</sup> Bernardi, M., M. Palummo, and J.C. Grossman, *Nano Letters*.13(8). (2013). 3664
- <sup>50</sup> Bertolazzi, S., J. Brivio, and A. Kis. *ACS Nano*,5(12). (2011). 9703.
- <sup>51</sup> Fiori, G., Bonaccorso, F., Iannaccone, G., Palacios, T., Neumaier, D., Seabaugh, A., ... & Colombo, L. *Nature nanotechnology*. 9(10) (2014). 768
- <sup>52</sup> Mukasyan, A.S., I.P. Borovinskaya, et al. Editors. Elsevier: Amsterdam. (2017). 45.
- <sup>53</sup> Li, L. H., Chen, Y., Behan, G., Zhang, H., Petracic, M., & Glushenkov, A. M. *Journal of materials chemistry* 21(32). (2011): 11862
- <sup>54</sup> Falin, A., Cai, Q., Santos, E. J., Scullion, D., Qian, D., Zhang, R., ... & Li, L. H. *Nature communications* 8(1). (2017). 1
- <sup>55</sup> Lindsay, L. and D.A. Broido, Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride. *Physical Review B*,. 84(15). 2011. 155421.
- <sup>56</sup> Li, L. H., Cervenka, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Chen, Y. *ACS nano* 8(2). (2014). 1457.
- <sup>57</sup> Watanabe, K., T. Taniguchi, and H. Kanda. *Nature Materials*,. 3(6). (2004). 404.
- <sup>58</sup> Young, A. F., Dean, C. R., Meric, I., Sorgenfrei, S., Ren, H., Watanabe, K., ... & Kim, P. *Physical Review B* 85(23). (2012). 235458
- <sup>59</sup> Liu, Z., Gong, Y., Zhou, W., Ma, L., Yu, J., Idrobo, J. C., ... & Ajayan, P. M. *Nature communications* 4(1). (2013). 1
- <sup>60</sup> Lo, C. L., Catalano, M., Smithe, K. K., Wang, L., Zhang, S., Pop, E., ... & Chen, Z. *npj 2D Materials and Applications* 1(1). (2017). 1
- <sup>61</sup> Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., ... & Hone, J. *Nature nanotechnology* 5(10). (2010). 722.

- <sup>62</sup> Ji, Y., Pan, C., Zhang, M., Long, S., Lian, X., Miao, F., ... & Lanza, M. *Applied Physics Letters* 108(1). (2016). 012905.
- <sup>63</sup> Lee, G. H., Cui, X., Kim, Y. D., Arefe, G., Zhang, X., Lee, C. H., ... & Hone, J. *ACS nano* 9(7). (2015). 7019.
- <sup>64</sup> Li L., Yu Y., Ye G.J., Ge Q., Ou X., Wu H., Feng D., Chen X.H., Zhang Y. 9(5). 2014. 372.
- <sup>65</sup> Qian, K., Tay, R. Y., Nguyen, V. C., Wang, J., Cai, G., Chen, T., ... & Lee, P. S. *Advanced Functional Materials* 26(13). (2016). 2176.
- <sup>66</sup> Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., ... & Zhang, Y." *Nature nanotechnology* 9(5). (2014). 372.
- <sup>67</sup> Ling, X., et al. *Academy of Sciences of the United States of America* 112 (15). (2015) .4523.
- <sup>68</sup> Li L., Yu Y., Ye G.J., Ge Q., Ou X., Wu H., Feng D., Chen X.H., Zhang Y. 9(5). (2014). 372.
- <sup>69</sup> Liu, H; Neal, A.T.; Zhu, Z.; Luo, Z.; Xu, X.; Tománek, D.; Peide, D.Y. *ACS Nano*. 8. (2014). 4033.
- <sup>70</sup> Bagheri S., Mansouri N., Aghaie E. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41. (2016). 4085.
- <sup>71</sup> Qiao, J.; Kong, X.; Hu, Z.-X.; Yang, F.; Ji, W. *Nat. Commun.*, 5. (2014). 4475.
- <sup>72</sup> Li, L.; Yu, Y.; Ye, G.J.; Ge, Q.; Ou, X.; Wu, H.; Feng, D.; Chen, X.H.; Zhang, Y. *Nat. Nanotechnol.*, 9. (2014). 372.
- <sup>73</sup> Engel, M., Steiner, M., & Avouris, P. *Nano letters* 14(11). (2014). 6414.
- <sup>74</sup> Tran, V., et al. *Physical Review B*. 89 (23). (2014). 235319.
- <sup>75</sup> Churchill, H.O.H., Jarillo-Herrero, P. *Nature Nanotechnology* 9. (2014). 330.
- <sup>76</sup> Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., ... & Zhang, Y. *Nature nanotechnology* 9(5). (2014). 372.
- <sup>77</sup> Du, Y.; Ouyang, C.; Shi, S.; Lei, M. *J. Appl. Phys.* 107. (2010). 093718.
- <sup>78</sup> Avsar, A.; Vera-Marun, I.J.; Tan, J.Y.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Castro Neto, A.H. *ACS Nano*. 9. (2015) .4138.
- <sup>79</sup> Na, J ; Lee, Y.T ; Lim, J.A ; Hwang, D.K ; Kim, G.-T.; Choi, W.K.; Song, Y.-W. *ACS Nano*., 8. (2014). 11753.
- <sup>80</sup> Kim, J.-S.; Liu, Y.; Zhu, W.; Kim, S.; Wu, D.; Tao, L.; Dodabalapur, A.; Lai, K.; Akinwande, D. *Sci. Rep.*, 5. (2015). 8989.
- <sup>81</sup> Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W.. *Adv. Mater.* 23. (2011). 4248.
- <sup>82</sup> Barsoum, M. W. *Solid State Chem.* 28. (2000). 201.

- <sup>83</sup> Sokol, M., Natu, V., Kota, S. and Barsoum, M. W. Trends Chem. 1. (2019). 210.
- <sup>84</sup> Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. ACS Nano 6. (2012). 1322.
- <sup>85</sup> Shi, C., Beidaghi, M., Naguib, M., Mashtalir, O., Gogotsi, Y. and Billinge, S. J. L. Phys Rev Lett 112. (2014). 125501.
- <sup>86</sup> Ghidui, M. J. (2018) . Ph.D Thesis, Drexel University.
- <sup>87</sup> Anasori, B., Lukatskaya, M. R. and Gogotsi, Y. . Nat. Rev. Mater. 2. (2017). 16098
- <sup>88</sup> Halim, J., Kota, S., Lukatskaya, M. R., Naguib, M., Zhao, M.-Q., Moon, E. J., Pitoock, J., Nanda, J., May, S. J., Gogotsi, Y., et al. Adv. Funct. Mater. 26. (2016). 3118.
- <sup>89</sup> Zha, X.-H., Luo, K., Li, Q., Huang, Q., He, J., Wen, X. and Du, S. EPL Europhys. Lett. 111. (2015). 26007.
- <sup>90</sup> Pandey, M. and Thygesen, K. S. J. Phys. Chem. C 121. 2017 13593–13598.
- <sup>91</sup> Berdiyrov, G. R., Madjet, M. E. and Mahmoud, K. A. Appl. Phys. Lett. 108. (2016).113110.
- <sup>92</sup> Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. Nature 516. (2014). 78.
- <sup>93</sup> Kilikevicius, S., Kvietkaitė, S., Žukienė, K., Omastová, M., Aniskevich, A and Zeleniakienė, D. Comput. Mater. Sci. 174. (2020). 109497.
- <sup>94</sup> Wang, Y., Wang, J., Han, G., Du, C., Deng, Q., Gao, Y., Yin, G. and Song, Y. Pt Ceram. Int. 45. (2019). 2411.
- <sup>95</sup> Hao, C., Wu, Y., An, Y., Cui, B., Lin, J., Li, X., Wang, D., Jiang, M., Cheng, Z. and Hu, S. Mater. Today Energy 12. (2019). 453.
- <sup>96</sup> Shahzad, F., Alhabeb, M., Hatter, C. B., Anasori, B., Man Hong, S., Koo, C. M. and Gogotsi, Y. Science 353. (2016). 1137.
- <sup>97</sup> Guo, Z., Zhou, J., Zhu, L. and Sun, Z. J. Mater. Chem. A4. (2016). 11446.
- <sup>98</sup> R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D.P. De Lara, P. Jarillo-Herrero, R.V. Gorbachev, A. Chem. Soc. Rev. 47(1). (2018). 53.
- <sup>99</sup> Persson, I., Halim, J., Lind, H., Hansen, T. W., Wagner, J. B., Näslund, L.-Å., Darakchieva, V., Palisaitis, J., Rosen, J. and Persson, P. O. Å. Adv. Mater. 31. (2019). 1805472
- <sup>100</sup> Geim, Andre K., and Irina V. Grigorieva. "nature 499.7459. (2013). 419.
- <sup>101</sup> Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., ... & Hong, B. H. "nature 457(7230). (2009). 706.
- <sup>102</sup> Yang, W., Chen, G., Shi, Z., Liu, C. C., Zhang, L., Xie, G., ... & Zhang, G. "Nature materials 12(9). (2013). 792.

- <sup>103</sup> Levendorf, M. P., Kim, C. J., Brown, L., Huang, P. Y., Havener, R. W., Muller, D. A., & Park, J. " *Nature* 488(7413). (2012): 627.
- <sup>104</sup> A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* 499. (2013). 419.
- <sup>105</sup> W. Zhang, Q. Wang, Y. Chen, Z. Wang, A.T.S. Wee, *2D Mater.* 3(2). (2016). 022001.
- <sup>106</sup> L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil, B.D. Belle, F. Schedin et al. *Science* 335(6071). (2012). 947.
- <sup>107</sup> Y.Z. Xue, Y.P. Zhang, Y. Liu, H.T. Liu, J.C. Song et al., *ACS Nano* 10(1). (2016). 573.
- <sup>108</sup> P. Solis-Fernandez, M. Bissett, H. Ago. *Chem. Soc. Rev.* 46(15). (2017). 4572.
- <sup>109</sup> R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D.P. De Lara, P. Jarillo-Herrero, R.V. Gorbachev, *Chem. Soc. Rev.* 47(1). (2018). 53.
- <sup>110</sup> Geim, A.K., et al., Van der Waals heterostructures. *Nature* 499. (2013). 419.
- <sup>111</sup> D. Logoteta, G. Fiori, G. Sci. Rep. 4. (2014). 6607
- <sup>112</sup> Loan, P. T. K., Zhang, W., Lin, C. T., Wei, K. H., Li, L. J., & Chen, C. H." *Advanced materials* 26(28) .(2014). 4838.
- <sup>113</sup> Shanmugam, M., Jacobs-Gedrim, R., Song, E. S., & Yu, B." *Nanoscale* 6(21). (2014). 12682.
- <sup>114</sup> Georgiou, T., Jalil, R., Belle, B. D., Britnell, L., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., ... & Mishchenko, A." *Nature nanotechnology* . 8(2). (2013). 100.
- <sup>115</sup> Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., ... & Hone, J." *Nature nanotechnology* 5(10). (2010). 722.
- <sup>116</sup> Chen, C. C., Li, Z., Shi, L., & Cronin, S. B." *Nano Research* 8(2). (2015). 666.
- <sup>117</sup> Furchi, M. M., Pospischil, A., Libisch, F., Burgdörfer, J., & Mueller, T." *Nano letters* 14(8) .(2014). 4785.
- <sup>118</sup> Lee, G. H., Yu, Y. J., Cui, X., Petrone, N., Lee, C. H., Choi, M. S., ... & Hone, J. *ACS nano* 7(9). (2013). 7931.

**Chapitre 02**

**Contexte Théorique Et  
Techniques De Calcul**

### Introduction :

La vie des physiciens a complètement changé avec l'avènement des progrès rapides de l'informatique et donc des calculs numériques, désormais tout problème physique peut être formulé en équations mathématiques répondant aux exigences et aux questions posées <sup>1</sup>.

La simulation est d'une importance primordiale aujourd'hui, les simulations à grande échelle sont parmi les exigences les plus élevées pour le développement technologique dans les domaines les plus divers, aujourd'hui chaque conception de projet ou mise en œuvre de stratégies d'action est basée sur la simulation.

Une sous-discipline de la physique théorique est née, la physique numérique ou computationnelle, qui étudie la mise en œuvre d'algorithmes numériques pour résoudre des problèmes physiques pour lesquels une théorie existe déjà, parfois vue comme une branche intermédiaire entre la physique théorique et la physique expérimentale.

Ce chapitre est consacré aux fondements théoriques permettant une bonne compréhension de la méthode fonctionnelle de la densité électronique DFT. Comme prescrit en physique du solide, des approximations successives sont brièvement rappelées pour simplifier la solution d'un système à N corps en interaction.

## II. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

La DFT est une théorie mise en œuvre pour fournir des solutions au problème à plusieurs corps tout en contournant la solution qui traverse l'équation de Schrödinger basée sur Hamilton dans sa forme la plus complète.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) exprime l'énergie sous la forme d'une fonctionnelle de densité électronique observable  $\rho$  définie dans l'espace habituel  $\mathbb{R}^3$ .

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en  $\mathbf{r}$ . On a :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$$

Et :

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (2.1)$$

Cette propriété, sur laquelle reposent les méthodes de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) <sup>3</sup>.

## II.1 Equation de Schrödinger :

Les lois de la mécanique classique régissant le mouvement des objets macroscopiques ont été introduites par Isaac Newton au 17ème siècle. Ce n'est qu'au début du 20ème siècle que les lois de la mécanique classique sont devenues obsolètes car elles ne décrivaient pas correctement le comportement des très petits objets - des particules comme les électrons, les noyaux des atomes et des molécules. Les physiciens découvrent que le comportement de ces particules est régi par les lois de la mécanique quantique à l'aide de l'équation de Schrödinger<sup>2-3</sup> qui s'écrivent sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Où

E : est l'énergie totale du système

$\Psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre)

H : son hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal découle de la présence de forces d'interaction électrostatique : répulsion ou attraction selon la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.)<sup>3</sup>

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (2.3)$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^N \Delta_I^2 + \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_l^N \frac{e^2 Z_I Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{Il}} \quad (2.4)$$

Où:

$T_e$ : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$ : est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$  : est l'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{e-N}$ : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{N-N}$ : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^N \Delta_I^2 + \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_l^N \frac{e^2 Z_I Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{Il}} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.5)$$

## II.2 : Théorie de la fonctionnelle de la densité :

### II.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité introduite par Thomas Fermi a été reprise et étudiée par Hohenberg Kohn <sup>4</sup>, c'est son prolongement, c'est une approche appliquée à tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel extérieur. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Jusqu'à une constante et pour tout système de particules en interaction au potentiel externe, ce dernier est uniquement déterminé par la densité de particules à l'état fondamental.

2. Pour tout potentiel externe, il existe une fonctionnelle  $E[\rho]$  qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho$ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamental  $\rho^{\text{fond}}$ .

### II.2.2 Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham<sup>5</sup> ont eu l'idée de réduire le système d'électrons en interaction  $N$  à un système fictif de  $N$  et d'électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie l'énergie cinétique et potentielle de ce système fictif sont connues. On note  $T_{\text{ind}}[\rho]$  l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{\text{ind}}[\rho]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{\text{ind}}[\rho] = \frac{\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.6)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{e-N}(r) dr \rho(r) dr \quad (2.7)$$

Et :

$$F_{HF} = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.8)$$

Ou :

$E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, qui comprend tout ce qui n'est pas connu dans le système, comme les effets de corrélations dus à la nature quantique des électrons. Ce terme englobe tous les effets multi-électrons.

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho] \quad (2.9)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'informations sur les termes cinétiques et potentiels, en récupérant toutes les inconnues dans une seule contribution approchée, et en minimisant ainsi l'erreur globale d'Énergie. En minimisant (2.7) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[ \frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + V_{e-N}(r) + \delta \rho(r) dr \right] = 0 \quad (2.10)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (2.11)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (2.10) est donc constant, on peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-N}(r) + V_{hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.12)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree} = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (2.13)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta(\rho)} \quad (2.14)$$

Avec (2.10) et (2.12) vient la deuxième équation de Kohn-Sham, qui est le système de N équations de Schrödinger d'un électron qui permet de trouver les N états de Kohn-Sham  $\Phi_i(r)$  :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad , i=1, \dots, N \quad (2.15)$$

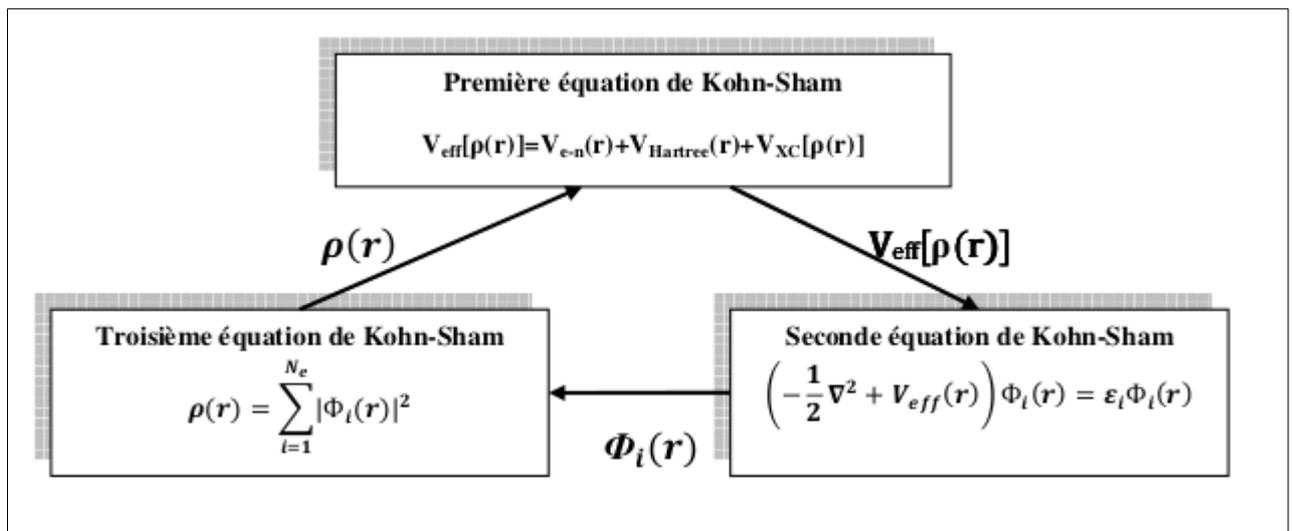
Avec  $\varepsilon_i$  les énergies de Kohn-Sham. Muni de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. Voici la troisième équation de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (2.16)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente pour trouver la densité de l'état fondamental (Figure II.1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la solution itérative de ces trois équations. L'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont toutes une signification physique.

Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des calculs intermédiaires, mais ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques pour calculer certaines quantités, comme les structures de bande.

Dans de nombreux cas, pour les systèmes dans lesquels les électrons sont mal corrélés, les états de Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde électronique  $N_e \psi$  e du système.



*Fig (II.1) : Interdépendance des équations de Kohn et sham.*

### II.3. Les fonctionnelle d'échange-corrélation :

Dans le formalisme de Kohn et Sham, la fonctionnelle de corrélation d'échange  $E_{\text{XC}}[\rho]$  est la seule fonctionnelle de densité qui reste inconnue, de sorte que plusieurs fonctionnelles de corrélation d'échange ont été envisagées pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

Il existe trois catégories d'effets résultant des interactions entre électrons : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'antisymétrie de la fonction d'onde globale par rapport à l'échange des coordonnées électroniques donne l'effet d'échange, qui correspond au principe de Pauli, qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle d'être au même endroit. La charge de l'électron

est prise en compte dans la théorie de HartreeFock en raison de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

La corrélation entre les mouvements électroniques issus de la répulsion coulombienne inter-électronique en  $\frac{1}{|r-r'|}$  représente l'effet de corrélation. Il décrit essentiellement les effets de corrélation pour les électrons dans le noyau. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est basé sur la charge de l'électron, mais est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie HartreeFock.

Les fonctions d'onde électroniques formulées en termes de particules indépendantes représentent le troisième effet, c'est la correction "d'auto-interaction", qui devrait aboutir à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

En plus de ce qui précède, la fonctionnelle de corrélation d'échange doit tenir compte de la différence d'énergie cinétique entre le système non interactif fictif et le système réel, donc un certain nombre d'approximations sont faites pour calculer l'énergie et la corrélation potentielle.

Différents types d'approximations de la fonctionnelle de corrélation d'échange  $E_{xc}$  ont été développés<sup>6</sup>, parmi lesquels :

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

L'approximation de densité locale ou LDA transforme la DFT, qui est une théorie exacte à plusieurs corps, en une théorie approximative facile à utiliser. Dans la LDA, la plus simple des approximations, la corrélation d'énergie d'échange  $E_{xc}[\rho_e]$  s'écrit<sup>7</sup> :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.17)$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (2.14) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-N}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}^{LDA}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (2.19)$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (2.20)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac<sup>8</sup>:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.21)$$

Des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980)<sup>9</sup> offrent des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$ . (De nos jours, la littérature présente différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\varepsilon_c(\rho)$  dont les plus connues parmi elles, celle de Hedin et Lundqvist (1971)<sup>10</sup>.

Pour une molécule ou un solide, l'utilisation de LDA (2.17) suppose que la corrélation d'énergie d'échange pour un système inhomogène peut être obtenue implicitement en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des parties infinitésimales de celui-ci. On peut donc appliquer localement les résultats du gaz homogène à ces zones et la somme de ces contributions individuelles  $\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$  donne une valeur approchée de la corrélation d'échange du système inhomogène.

Il est évident que pour valider la LDA, il faut supposer des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop rapidement. Avec l'apparition des travaux de Zunger et Freeman<sup>11-12</sup> ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978)<sup>13</sup> à partir des années 1977, l'efficacité de cette approximation est avérée.

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951<sup>14</sup> où il proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{e-N}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}^{LDA}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (2.22)$$

Avec le potentiel local  $V_{X_\alpha}$  :

$$V_{X_\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.23)$$

Dans l'équation (2.23),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement supposé égal à 1, puis évalué par Schwartz<sup>15</sup> pour tous les atomes neutres. Il convient également de noter que Kohn et Sham ont reconnu que l'équation  $X_\alpha$  est équivalente à LDA en ignorant la corrélation, et aussi  $\alpha = 2/3$ , de sorte que la méthode  $X_\alpha$  peut être considérée comme un formalisme fonctionnel de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}}\int \rho(r)^{\frac{1}{3}}dr \quad (2.24)$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (2.24).

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

L'approximation du gradient<sup>16-17</sup> va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de  $r$  qu'à travers la densité  $\rho(r)$ . Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers  $\rho(r)$  que son gradient  $\nabla\rho(r)$ . Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (2.25)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'augmenter significativement la précision des calculs par rapport à la description fournie par le LDA.

Par exemple, ces derniers tendent à améliorer les énergies globales<sup>18-19</sup> Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience GGA qu'avec le cas du fer, qui est un bon exemple où la structure cubique est contrairement aux résultats de LSDA<sup>20</sup> la plus stable.

## II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (2.15) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum c_{ij}\Phi_j(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Où les  $\Phi_{ij}$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

Résoudre les équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations

KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution est effectuée de manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (2.27)$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

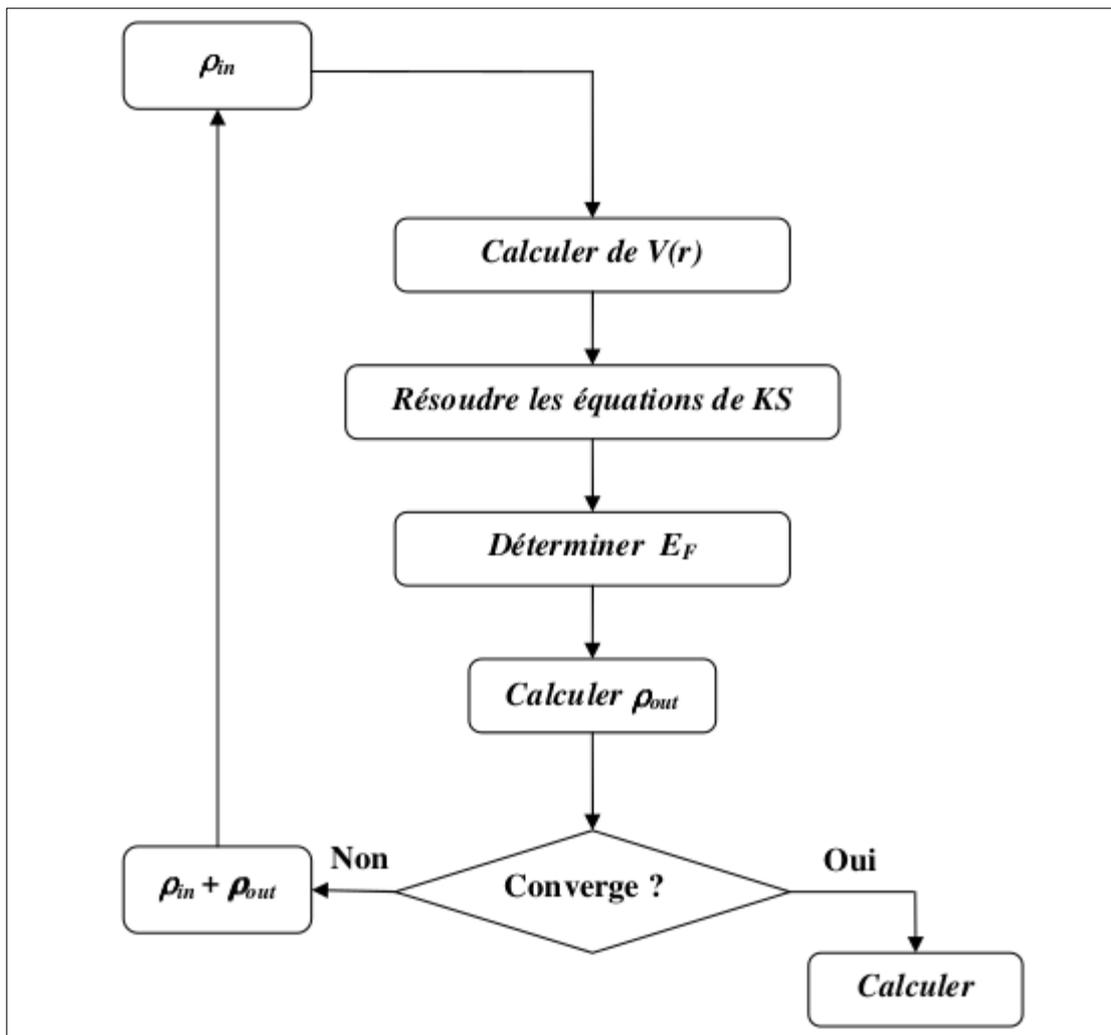
Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées

$$(2.16)$$

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.28)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



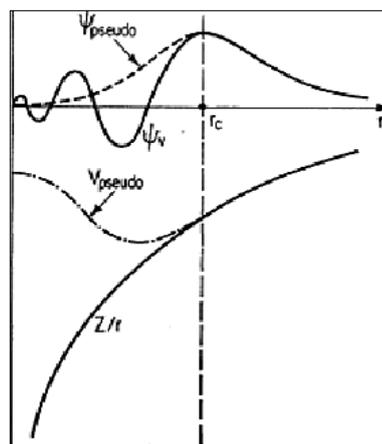
*Fig (II.2) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.*

## II.5. Les pseudo-potentiels:

### II.5.1. Fondements:

Le concept de pseudopotentiels a été introduit par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces<sup>21-22</sup>. Hellman a alors suggéré que cette méthode pourrait être utilisée pour calculer les niveaux d'énergie des métaux alcalins. Cependant, après 1950, son utilisation s'est généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont appuyés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W.). L'avantage de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. On pense que les électrons sont "gelés" dans le noyau et que seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

Les coefficients utilisés dans cette méthode O.P.W pour assurer l'orthogonalité des ondes planes aux états nucléaires peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car il a pour effet de repousser les électrons de valence du noyau. Et on obtient un faible potentiel ou "pseudo-potentiel" (Figure II.3) par l'effet d'annulation, ce dernier pouvant être traité par la méthode des électrons presque libre (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard de résolution de l'équation de Schrödinger. En particulier, cette méthode a été utilisée pour calculer les structures électroniques des solides et des liquides, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations du réseau, les structures de liaison et cristallines, etc.



*Fig (II.3) : Illustration schématique des potentiels tout-électron (lignes pleines) et pseudo-électron (lignes pointillées) et leurs fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel se rejoignent tous les électrons et les pseudo-électrons est désigné par  $r_c$ <sup>23</sup>.*

### II.5.2.Pseudo potentiels à norme conservée :

Pour une configuration électronique spécifique (de référence) d'un atome isolé, ces pseudopotentiels fournissent des valeurs propres exactes et des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un rayon de coupure présélectionné  $r_c$ . Ces fonctions, qui doivent être identiques aux vraies fonctions d'onde des valences au-delà de  $r_c$ , sont appelées pseudo-fonctions propres, et comme ces fonctions sont moins oscillantes que les vraies fonctions d'onde, elles peuvent être représentées correctement avec un nombre de vecteurs  $K$  très inférieur à celui requis dans traitement de la fonction d'onde réelle.

Le noyau ionique a un potentiel dur, tandis que le pseudopotentiel est plus doux et de préférence transmissible. Le pseudopotentiel lisse signifie que l'expansion des fonctions d'onde de pseudovalence peut être effectuée avec un minimum d'ondes planes et que la transférabilité dépend des valeurs propres atomiques et des vecteurs propres d'autres configurations régénérées avec précision par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée.

Le potentiel est dit conservateur de norme<sup>24</sup> lorsque le pseudopotentiel est tel que la charge intégrée dans la région du noyau ionique correspondant à la pseudo fonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$ . Il faut noter que, pour  $r < r_c$ , les pseudos fonctions d'ondes sont différentes des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit :

$$\int_0^{r_c} \phi^{ps*}(r)\phi^{ps}(r)r^2 dr = \int_0^{r_c} \phi^*(r)\phi(r)r^2 dr \quad (2.29)$$

Dans cette équation, les fonctions d'onde sont exprimées en termes d'états de référence atomiques, ce qui conduit à une symétrie sphérique. Il est à noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment cinétique  $l$ . Ce type de pseudopotentiel est appelé "semi-local" car un  $V^{PS}(\mathbf{r})$  différent est généré pour chaque valeur de  $l$ .

### II.5.3.Pseudo potentiels ultra-soft de vanderbilt (USPP) :

En pratique, il n'est pas facile de concevoir un pseudopotentiel préservant la norme qui présente une faible énergie cinétique<sup>25-26</sup>, en particulier les éléments qui ont des électrons d ou f.

Pour les métaux de transition, les alcalins et alcalino-terreux, le traitement explicite des états intermédiaires en tant que «demi-états» est généralement indispensable, ce qui conduit à des pseudopotentiels très «durs» avec une faible transférabilité. Vanderbilt<sup>27</sup> a proposé une solution à ce problème grâce à des pseudopotentiels dits "ultrasoft" ("ultrasoft"), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est levée, généralisée plus tard par Blochl<sup>28</sup> à travers l'approximation des ondes augmentées par projecteurs, PAW pour 'Projector Augmented Waves'.

Vanderbilt<sup>27</sup> a introduit un nouveau concept en 1990 : les pseudo-fonctions d'onde sont contraintes de correspondre aux fonctions d'onde de tous les électrons au-delà de  $r_c$ , un tel concept préservant la norme, mais sont aussi lisses à l'intérieur que possible. Pour atteindre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée, et le rayon de coupure de l'onde

plane nécessaire aux calculs peut être significativement réduit en utilisant de grandes valeurs de  $r_c$ . L'utilisation de pseudopotentiels ultra soft permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et ainsi de garder un temps de calcul raisonnable.

On définit un nouveau potentiel non local agissant sur  $\widetilde{\psi}_{s'}$  par :

$$\delta V_{NL}^{\widetilde{US}} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} |B_s\rangle \langle B_{s'}| \quad (2.30)$$

Pour chaque état atomique de référence  $s$ , les fonctions lisses  $\widetilde{\psi}_{s'}$  sont des solutions au problème de valeurs propres généralisé :

$$[\widehat{H} - \varepsilon_s \widehat{S}] \widetilde{\psi}_s \quad (2.31)$$

avec

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local} + \delta H_{NL}^{\widetilde{US}} \quad (2.32)$$

et

$\widehat{S}$  un opérateur de recouvrement.

$$\widehat{S} = \widehat{I} + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} |B_s\rangle \langle B_{s'}| \quad (2.33)$$

différent de la matrice identité  $\widehat{I}$  seulement près du noyau .

L'avantage lié à la relaxation de la condition "norme conservée"  $\Delta Q_{s,s'} = 0$ , réside dans le fait que les pseudo-fonctions lisses  $\widetilde{\psi}_{s'}$  peuvent être formées indépendamment, ceci seulement avec la contrainte  $\widetilde{\psi}_{s'}(R_c) = \psi_{s'}(R_c)$ . Cette résolution permet de choisir un rayon  $R_c$  plus large que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée, tout en sauvegardant la précision désirée en ajoutant les fonctions auxiliaires  $\Delta Q_{s,s'}(r)$  ainsi que l'opérateur de recouvrement  $\widehat{S}$ .

Dans des calculs impliquant des pseudopotentiels ultra doux (USPP) la condition de normalisation des fonctions propres s'écrit :

$$\langle \widetilde{\psi}_i | \widehat{S} | \widetilde{\psi}_{i'} \rangle = \delta_{i,i'} \quad (2.34)$$

et la densité électronique de valence est définie par :

$$n_v(r) = \sum_i^{acc} \widetilde{\psi}_i^*(r) \widetilde{\psi}_i + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (2.35)$$

où :

$$\rho_{s,s'} = \sum_i^{acc} \langle \psi_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \psi_i \rangle \quad (2.36)$$

La solution au problème revient à minimiser l'énergie totale:

$$E_{totale} = \sum_i^{acc} \langle \widetilde{\psi}_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{local} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} | \beta_s \rangle \langle \beta_{s'} | \widetilde{\psi}_i \rangle + E_{hartree}[n_v] + E_{xc}[n_v] \quad (2.37)$$

Comparé au pseudopotentiel à norme conservée, le pseudopotentiel ultra doux apporte une nette amélioration en terme de précision et de douceur des fonctions d'onde. Cependant cette méthode augmente la complexité du problème ainsi que le temps de calculs.

#### II.5.4. La méthode PAW:

Le concept d'onde plane augmentée (APW) développé par Slater<sup>29 - 30 - 31</sup> a été fondamentalement amélioré par la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par la méthode Andersen APW.

Slater a proposé la méthode APW (augmented plane wave) qu'il a largement expliqué. Elle consiste à montrer qu'au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R\alpha$ . Dans la région interstitielle (entre les atomes), le potentiel et les fonctions d'onde sont considérés comme lisses.

Ainsi, les fonctions d'onde du cristal sont calculées dans différentes bases selon les deux régions : à l'intérieur de la sphère MT, les solutions de l'équation de Schrödinger sont radiales alors que dans la région interstitielle ce sont des ondes planes. (Fig II.4).

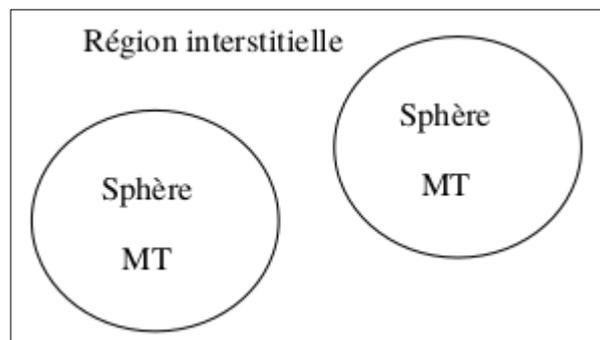


Fig (II.4) : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\Phi(r) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, r > R_\alpha \quad (2.38)$$

$$\Phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r), r < R_\alpha \quad (2.39)$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.40)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.40) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère<sup>32</sup> comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.41)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.41) et en l'intégrant par parties.

Il convient de noter que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, donc Slater justifie le choix particulier de ces fonctions. Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique face centrée et devient de moins en moins satisfaisante au fur et à mesure que la symétrie du matériau diminue.

Les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles afin d'assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT. Ces coefficients sont donc exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (2.42)$$

A partir des coefficients d'onde plane  $C_G$ , on détermine les coefficients  $A_{lm}$  en prenant l'origine au centre de la sphère. Les paramètres énergétiques  $E_l$  sont appelés coefficients de variation de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indexées par  $G$ , deviennent alors compatibles avec les fonctions radiales sur les sphères, et l'on obtient des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger sur les sphères seulement pour l'énergie  $E_l$  et par conséquent l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par simple diagonalisation et que le déterminant séculaire doit être traité en fonction de l'énergie.

**Références :**

- <sup>1</sup> Depondt, P. Vuibert supérieur, (1998).1.
- <sup>2</sup> Dresselhaus, M. S. Lecture Notes. In:-Solid State Physics-Part 1 (2001).
- <sup>3</sup> M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. d. Physik. 84(457) (1927).
- <sup>4</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864
- <sup>5</sup> W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133. (1965).140.
- <sup>6</sup> C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- <sup>7</sup> L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561
- <sup>8</sup> P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- <sup>9</sup> D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566
- <sup>10</sup> L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- <sup>11</sup> A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- <sup>12</sup> A.Zunger and A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.
- <sup>13</sup> V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York (1978).
- <sup>14</sup> J .C .Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- <sup>15</sup> K .Schwarz,Phys. Rev. B 5, (1972) 2466 .
- <sup>16</sup> J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- <sup>17</sup> J. P. Perdew, Physica B 172, (1991) 1.
- <sup>18</sup> J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- <sup>19</sup> J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 48, (1993) 4978.
- <sup>20</sup> P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40, (1989) 1997.
- <sup>21</sup> W.A.Harrison, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 , (1974) 1516.
- <sup>22</sup> M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, 'in electronic structure and optical proprieties of semiconductors'', Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- <sup>23</sup> M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias et J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate.
- <sup>24</sup> Hamann,D.R.; Schuler,M., Phys. Rev. Lett. 43, (1979) 1494.
- <sup>25</sup> Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schuler,M., Phys. Rev. B 26, (1982) 4199.
- <sup>26</sup> Kerker,G.J., Phys. C, 13, (1980) L189.
- <sup>27</sup> Vanderbilt, D., Phys. Rev. B 41, (1990) 7892.
- <sup>28</sup> P.E. Bloch 'Projector augmented-wave method' Phys. Rev. B 50, (1994) 17953.

<sup>29</sup> J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.

<sup>30</sup> J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.

<sup>31</sup> T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).

<sup>32</sup> O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.

**Chapitre 03**

# **Calcul et Résultat**

## I. Introduction :

$\text{TM}_2\text{AO}_2$  est un membre du système des matériaux en couches vdW-MAX, comme le graphite et le  $\text{MoS}_2$ . Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur les composés, où les éléments de transition (TM) sont Ti, Hf et Zr et le A correspond au carbone C déposés sur une monocouche plane de GaN pour construire les hétérostructures.

Dans ce chapitre, on présentera les résultats de calcul des propriétés structurales et électronique de ces matériaux hétérostructures.

## II. Détail de calcul :

Tous les calculs DFT ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes augmentées projetées mise en œuvre dans le code de simulation ab initio Vienna (VASP)<sup>1</sup>. Les effets de la fonction échange-corrélation (xc) ont été traités à l'aide de la version Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) de l'approximation de gradient généralisée (GGA)<sup>2</sup> et la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)<sup>3</sup>. Dans notre étude, les valeurs optimales sont de 520 eV pour l'énergie de coupure. Le schéma Monkhorst-Pack avec maillage 9x9x1 points k a été utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, et pour optimiser les structures. Toutes les structures sont construites par le code VESTA<sup>4</sup>. La géométrie de la structure a été optimisée jusqu'à ce que les forces interatomiques convergent jusqu'à 0,002 eV/Å. Une couche de vide supérieure à 20 Å a été utilisée pour éviter l'interaction entre les couches dans les super-cellules voisines.

Nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, électroniques des hétérostructures des matériaux suivants :  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{Hf}_2\text{CO}_2$  et  $\text{Zr}_2\text{CO}_2$  déposés sur le GaN. Toutes les structures possèdent une structure hexagonale, avec un groupe spatial  $P6_3/mmc$ . Les pseudo-potentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations de valence suivantes :

[Ti]:  $3p^6 4s^2 3d^2$

[Hf]:  $5p^6 6s^2 5d^2$

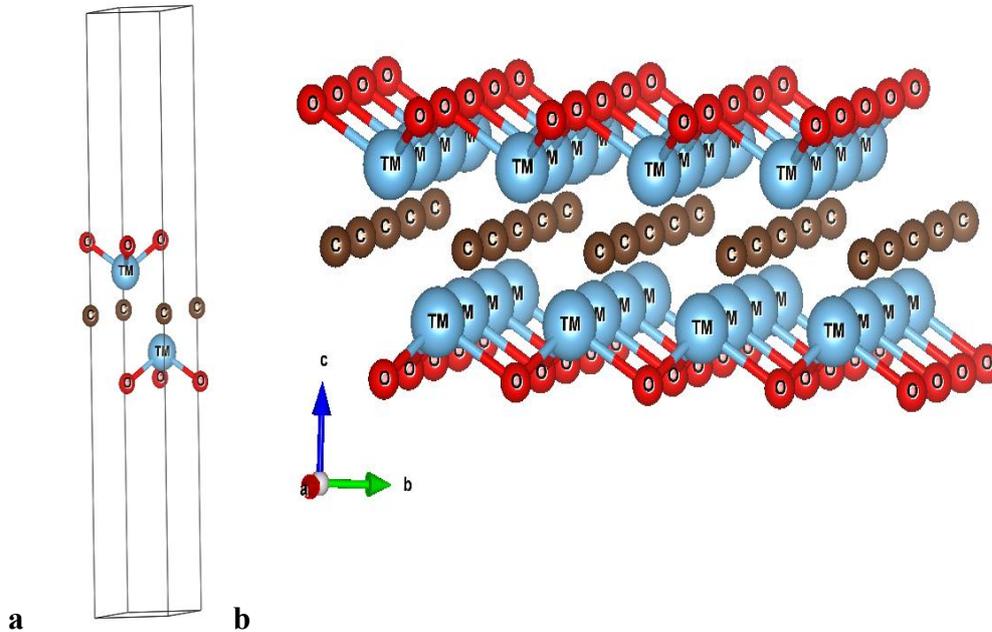
[Zr] :  $4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$

[C] :  $s^2 p^2$

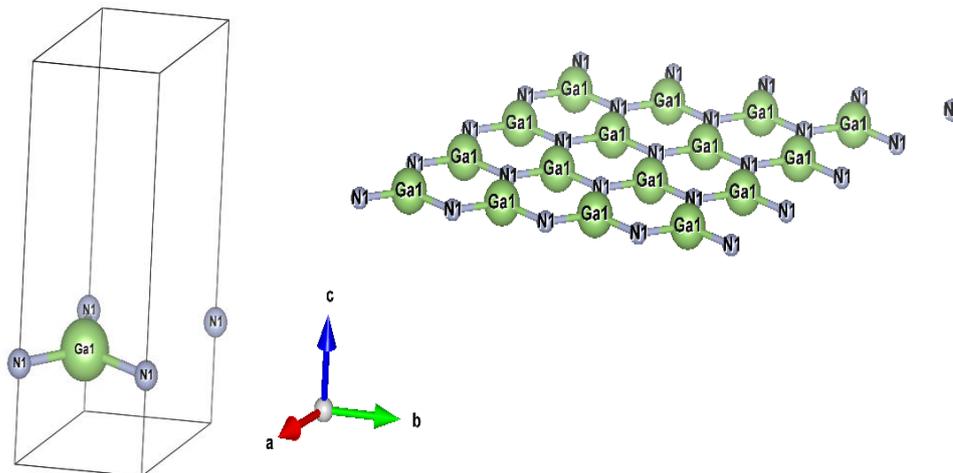
[O] :  $s^2 p^4$

### III. Propriétés structurales :

La détermination de la structure d'équilibre des matériaux est la première étape fondamentale de tout calcul, elle nous renseigne sur la structure microscopique des matériaux et nous permet d'optimiser les quantités nécessaires aux calculs des autres propriétés.



*Fig (III.1) : Structure de  $TM_2CO_2$  ( $TM = Ti, Hf$  et  $Zr$ )*



*Fig (III.2) : Structure de  $GaN$*

Il est intéressant de noter que ces matériaux en raison de leur similarité structurale avec le GaN, ils peuvent être intégrés à des hétérostructures.

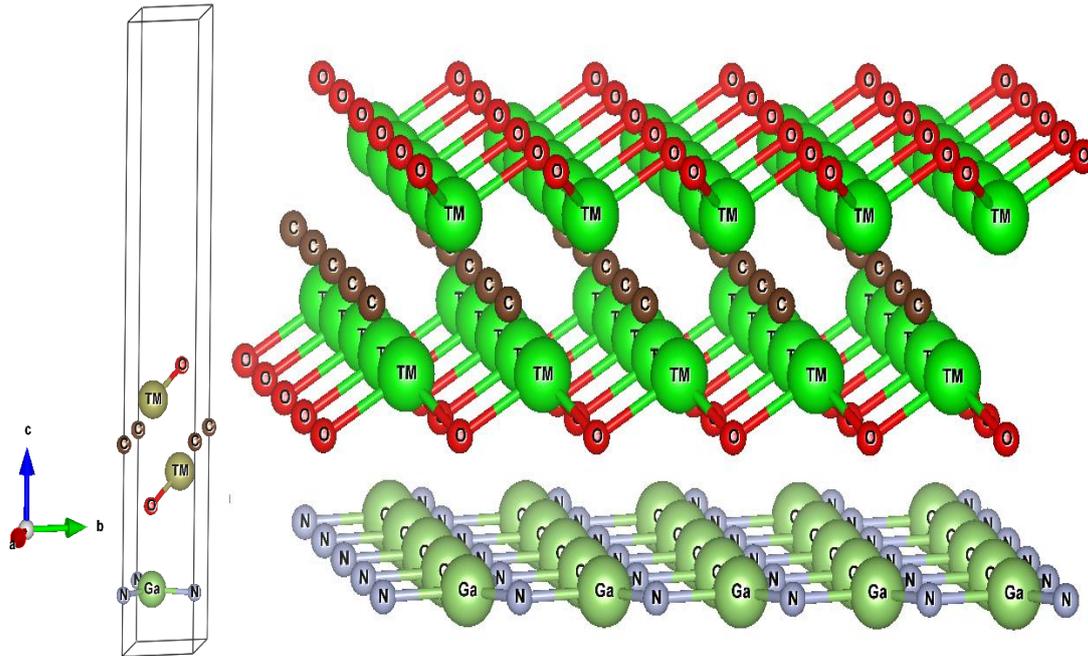


Fig (III.3) : Hétérostructure de  $TM_2CO_2$  ( $TM = Ti, Hf, Zr$ ) / GaN

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale. Dans notre travail les paramètres de maille des matériaux utilisés sont donnés dans le tableau 2

Tableau 2: Paramètres de mailles des composés  $TM_2CO_2$ , GaN et les hétérostructures  $TM_2CO_2/GaN$

Matériaux	Paramètres de mailles (Å°)	
	a	b
$Ti_2CO_2$	a= 3.049	b= 3.049
$Hf_2CO_2$	a= 3.272	b= 3.272
$Zr_2CO_2$	a= 3.318	b= 3.318
GaN	a= 3.204	b= 3.040
$Ti_2CO_2/GaN$	a= 3.141	b= 3.135
$Hf_2CO_2/GaN$	a= 3.193	b= 3.194
$Zr_2CO_2/GaN$	a= 3.285	b= 3.282

Par comparaison, nous notons légèrement une augmentation dans les constantes de réseau de  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$  par rapport à son hétérostructures GaN et une diminution aussi légèrement pour  $\text{Hf}_2\text{CO}_2$  et  $\text{Zr}_2\text{CO}_2$  par rapport à ses hétérostructures  $\text{Hf}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$  et  $\text{Zr}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$  respectivement.

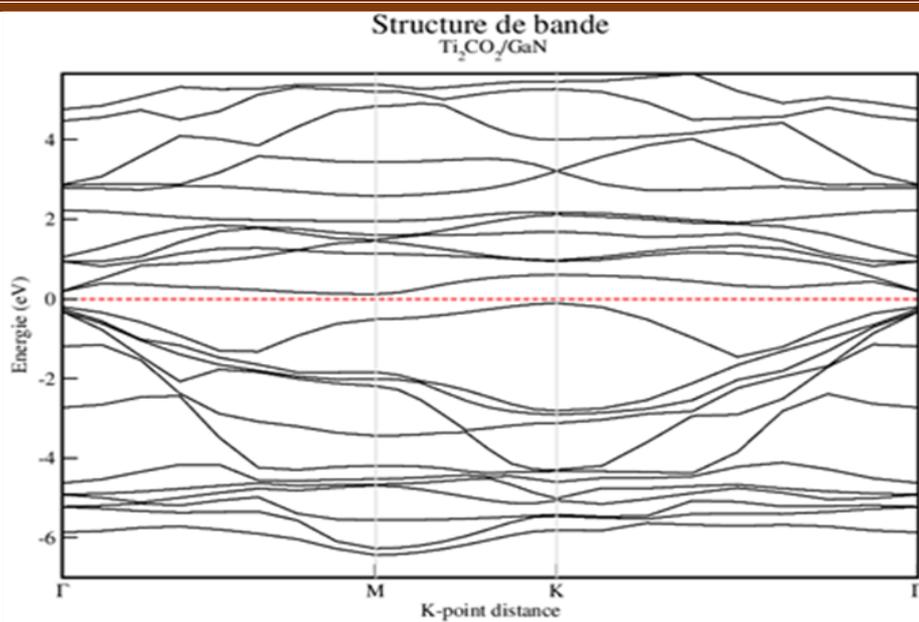
#### IV. Propriétés électroniques :

L'importance de cette section réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, l'énergie de gap, la densité d'états, la répartition des charges, etc. Ainsi que certaines propriétés de la physique du solide sont directement liés à sa structure de bande d'énergie électronique et à sa densité d'états électroniques.

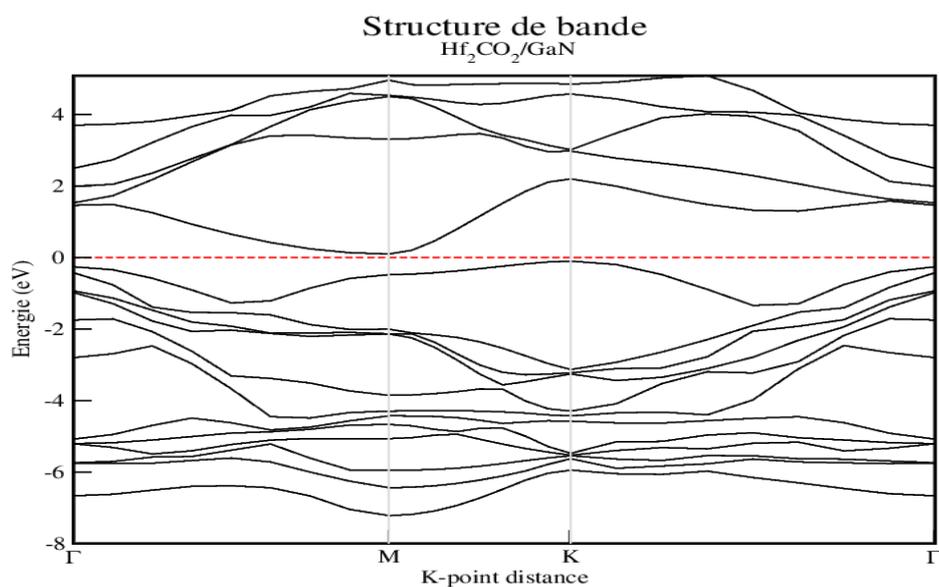
##### 1. Structure de bandes d'énergie :

Dans un système cristallin périodique, les états d'énergie occupés et inoccupés des électrons se forment dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproques des bandes d'énergie. la bande de valence (BV) contenant les états d'énergie électroniques occupés, tandis que la conduction de la bande de valence (BC) contient les états d'énergie électroniques inoccupés. Les deux bandes de valence et de conduction peuvent se recouvrir, c'est le cas des métaux. Ils peuvent être séparés par une zone interdite. Si la largeur de cette bande interdite est dans l'intervalle  $[0 \text{ eV}, 5 \text{ eV}]$ , le matériau est un semi-conducteur. Si cette largeur est supérieure ou égale à  $5 \text{ eV}$ , le matériau est un isolant.

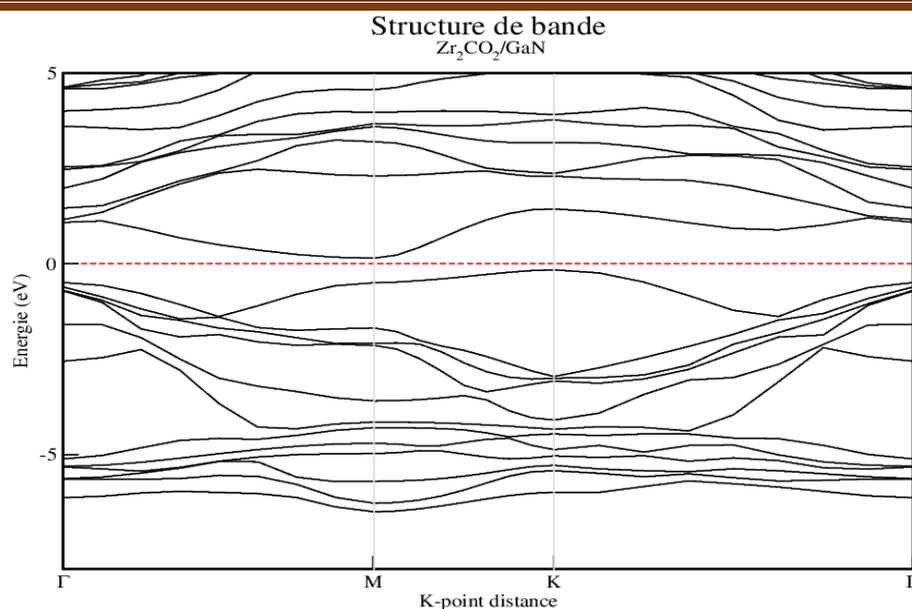
Les bandes d'énergie indiquent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, donc ces bandes sont tracées dans l'espace réciproque. Pour simplifier, seules les lignes avec la symétrie la plus élevée sont traitées dans la première région de Brillouin.



*Fig (III.4) : Structure de bande de  $Ti_2CO_2/GaN$  hétérostructures*



*Fig (III.5) : Structure de bande de  $Hf_2CO_2/GaN$  hétérostructures.*



**Fig (III.6) :** Structure de bande de  $Zr_2CO_2/GaN$  hétérostructures.

Nous avons effectué les calculs en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans les calculs précédents. Nous avons obtenu la structure de bande des composés  $Ti_2CO_2$ ,  $Hf_2CO_2$  et  $Zr_2CO_2$ . Tous les alliages ternaires étudiés sont de type semi-conducteur en appliquant les deux approximations, GGA et HSE. Il est important de noter que la bande de conduction trouvée pour nos composés présente une courbure généralement faiblement accentuée vers son minimum M. Comme il est illustré dans les figures (III.4, III.5 et III.6). D'une autre part, la masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure et par conséquent, la mobilité électronique est élevée. Les valeurs du gap d'énergie obtenues pour les trois composés sont rassemblées dans le tableau 3:

**Tableau 3:** Les résultats de DFT et HSE

Composé	GGA		HSE	
	Direct	Indirect	Direct	Indirect
$Ti_2CO_2$	0.810	0.195	-	-
$Hf_2CO_2$	1.455	0.640	-	-
$Zr_2CO_2$	1.165	0.584	-	-
$Ti_2CO_2/GaN$	0.396 eV	0.222 eV	0.888 eV	0.696 eV
$Hf_2CO_2/GaN$	0.579 eV	0.201 eV	1.066 eV	0.692 eV
$Zr_2CO_2/GaN$	0.644 eV	0.308 eV	1.276 eV	0.959 eV

Il apparaît du tableau 3, que les valeurs des gaps calculés par la méthode *HSE* sont nettement supérieures à celles calculées par la méthode *GGA*. Ceci est prévisible du fait que

l'approximation HSE est conçue pour améliorer les gaps énergétiques qui sont sous-estimés par les méthodes DFT. Nous notons que les valeurs des gaps calculés pour tous les composés étudiés sont inférieures à 1eV. À notre connaissance aucun résultat expérimental concernant nos alliages n'est disponible dans la littérature et par conséquent nos résultats sont prédictifs.

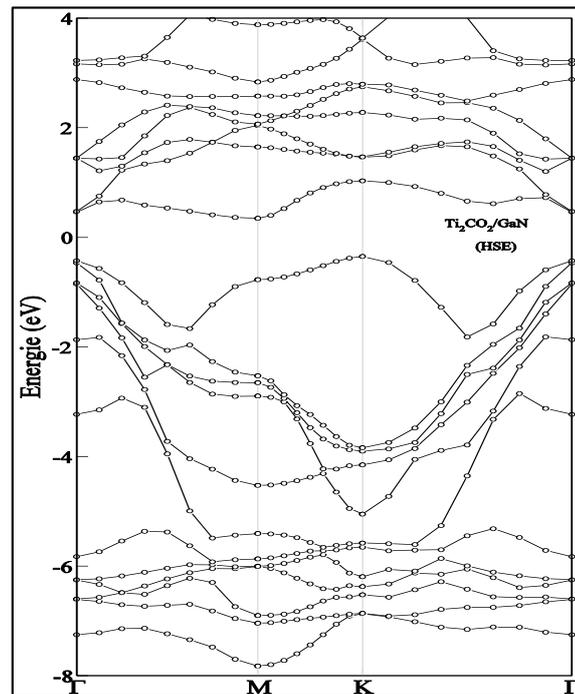


Fig (III.7) : Structure de bande de  $Ti_2CO_2/GaN$  hétérostructures

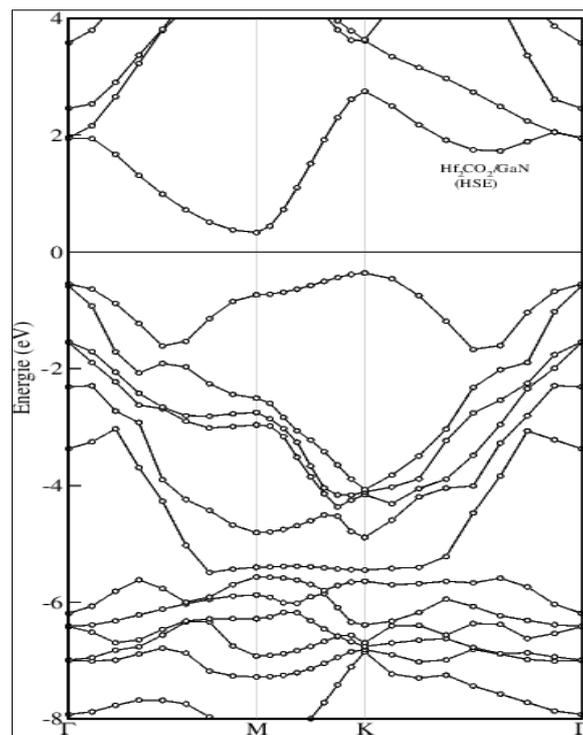
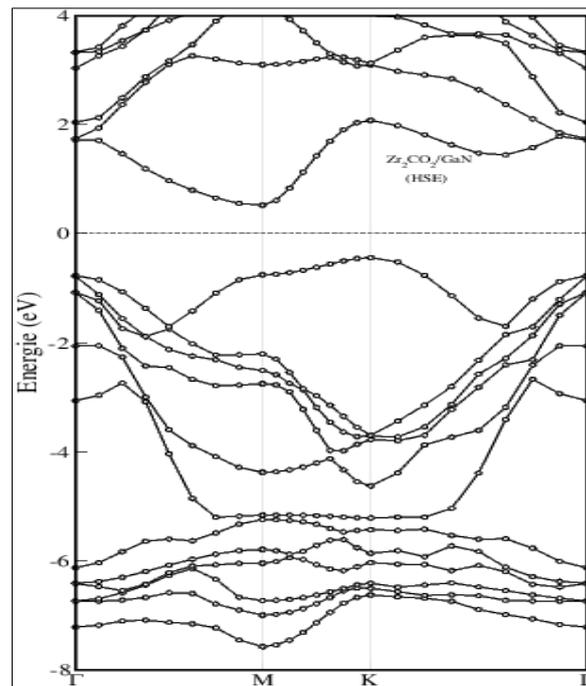


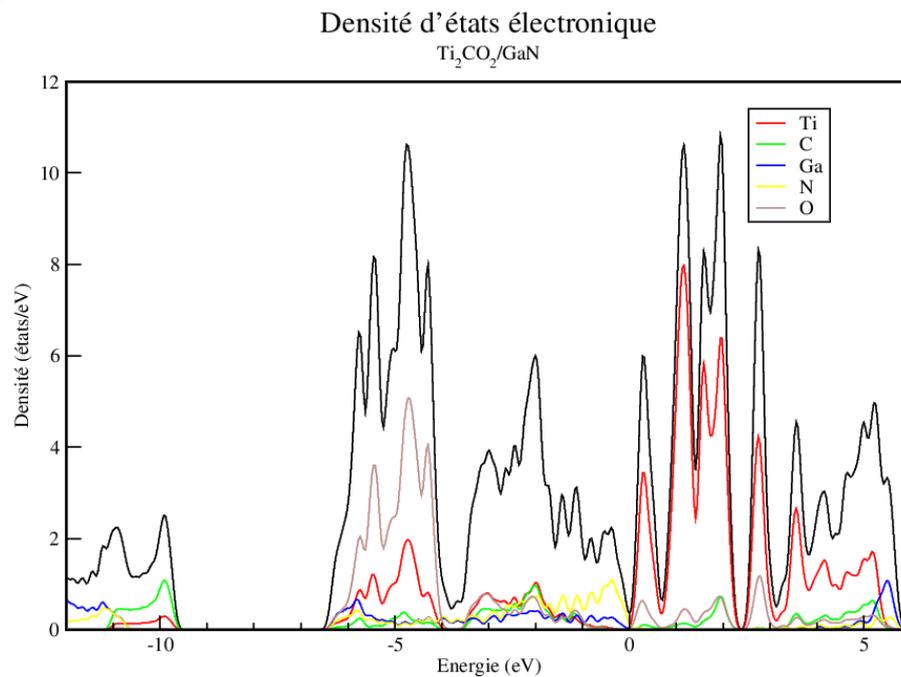
Fig (III.8) : Structure de bande  $Hf_2CO_2/GaN$  hétérostructures



*Fig (III.9) : Structure de bande  $Zr_2CO_2/GaN$  hétérostructures*

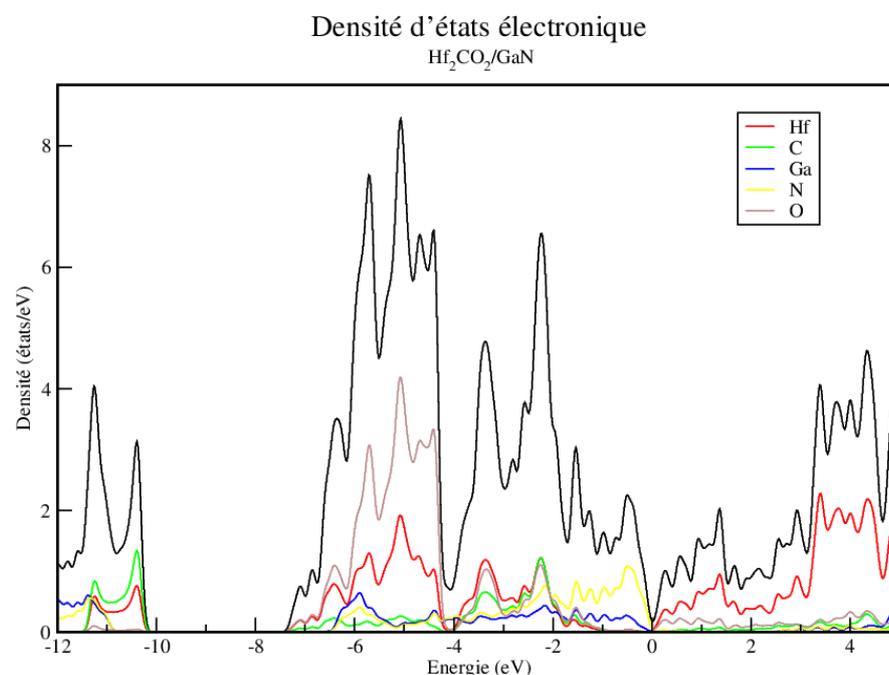
#### **La densité d'états électronique :**

La densité d'états (DOS) est l'une des grandeurs physiques importantes pour comprendre les propriétés physiques des matériaux. Il décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Les propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité des états. Elle permet également de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Nous présentons les DOS de chaque hétérostructure comme suit :



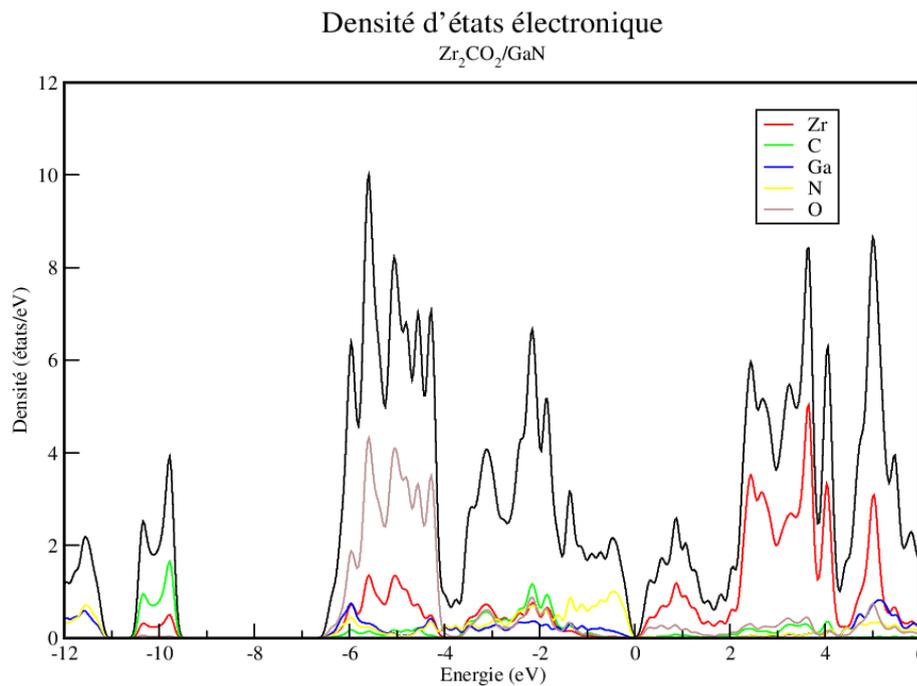
*Fig (III.10) : La densité d'états électronique  $Ti_2CO_2/GaN$  hétérostructures.*

D'après la figure (III.10) on distingue quatre domaines d'énergie différentes dans DOS correspondante : un premier  $[-12eV, -9.5eV]$  une contribution de carbone, Gallium, Azote et Titane qu'est minimale puis il ça commence à augmenter progressivement dans le second intervalle  $[-6.5eV, -4eV]$  avec l'apparition de l'oxygène qui est plus élevé. Dans le troisième tous les éléments constituant les matériaux sont contributeur. Dans le dernier domaine à partir de 0 eV, on remarque une forte contribution de Titanium par rapport au d'autres éléments.



*Fig (III.11) : La densité d'états électronique  $Hf_2CO_2/GaN$  hétérostructures.*

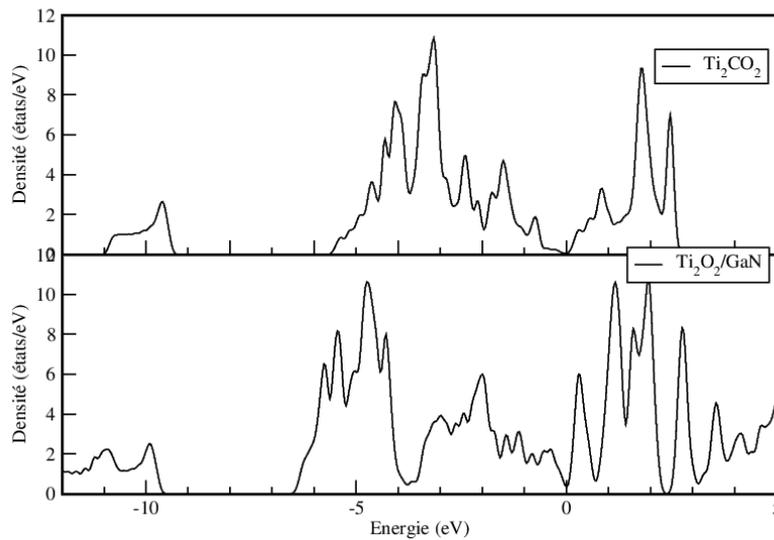
On distingue quatre domaines d'énergie différents dans DOS correspondante fig (III.11) : un premier  $[-12\text{eV}, -10\text{eV}]$  tous les éléments constituant les matériaux sont contribuent ; l'oxygène qui est minimale. Dans le second intervalle  $[-7.3\text{ eV}, -4\text{ eV}]$  une contribution de tous les éléments avec une augmentation de Hafnium et l'oxygène qui est le plus élevé.  $[-4\text{ eV}, 0\text{ eV}]$  tous les éléments constituant le matériaux sont contribuent. Dans le dernier domaine à partir de  $0\text{ eV}$ , on remarque une forte contribution de Hafnium par rapport au d'autres éléments.



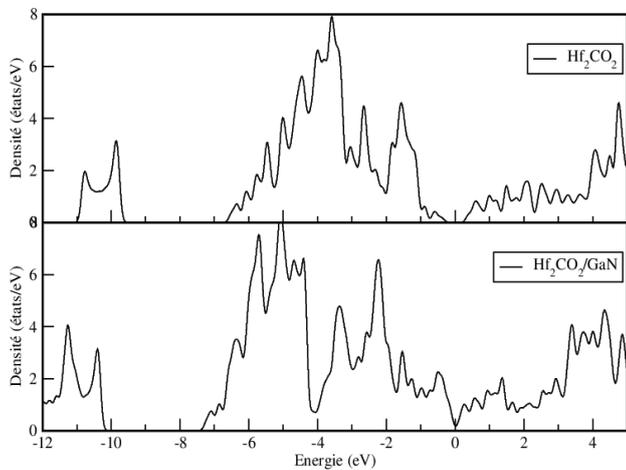
*Fig (III.12) : La densité d'états électronique  $\text{Zr}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$  hétérostructures.*

On distingue cinq domaines d'énergie différents dans DOS correspondante figure (III.12) : un premier  $[-12\text{eV}, -11\text{eV}]$  une contribution de gallium et de l'azote. Dans le second intervalle  $[-11\text{ eV}, 9.5\text{ eV}]$  une contribution de Zirconium et le carbone qui est le plus élevé. Dans le troisième  $[-9.5\text{ eV}, -4\text{ eV}]$  tous les éléments constituant le matériaux sont contribuent ; l'oxygène est le plus élevé. Dans le quatrième domaine  $[-4\text{ eV}, 0\text{ eV}]$  tous les éléments constituant le matériaux sont contribuent. Dans le dernier domaine à partir de  $0\text{ eV}$ , on remarque une forte contribution de Zirconium par rapport au d'autres éléments.

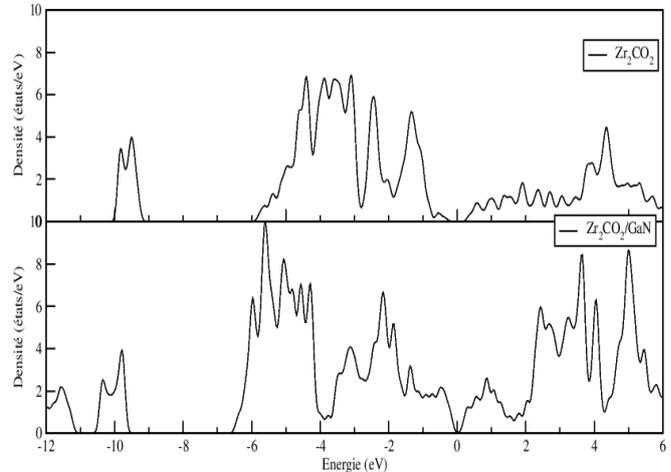
Densité d'états électronique



Densité d'états électronique



Densité d'états électronique



**Fig (III.13) :** Les densités d'états  $TM_2CO_2$  et  $TM_2CO_2/GaN$  hétérostructure

Les figures (III.13) montrent les densités totales d'états de  $TM_2CO_2$  et l'hétérostructures  $TM_2CO_2/GaN$  il existe trois domaines :

Dans le domaine  $[-12 \text{ eV}, -10 \text{ eV}]$  la densité d'états de  $TM_2CO_2/GaN$  hétérostructure est plus long par rapport la densité d'état de  $TM_2CO_2$ ...

De même, dans le domaine  $[-7 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$  la densité d'état se réduit ce qui conduit à apparaître un pseudo-gap et s'élargit, contrairement à la densité d'état de  $TM_2CO_2$  qui est continue.

Dans le domaine  $[0 \text{ eV}, 5 \text{ eV}]$  la densité d'état de  $TM_2CO_2$  est diminué à  $2 \text{ eV}$  par contre elle re-augmente jusqu'à  $5 \text{ eV}$  dans l'hétérostructure  $TM_2CO_2/GaN$ .

**Références :**

- <sup>1</sup> G. Kresse and J. Hafner . Phys. Rev. B 47, 558,(1993).
- <sup>2</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- <sup>3</sup> J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003).
- <sup>4</sup> K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).

## **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

Les hétérostructures de Van der Waals (vdW) sont construites par différentes monocouches bidimensionnelles (2D) empilées verticalement et faiblement couplées par des interactions de van der Waals. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{TM}_2\text{CO}_2$ , ainsi que les hétérostructures MXène/GaN, en choisissant  $\text{TM}_2\text{CX}_2$  (TM = Ti, Hf et Zr) comme MXènes représentatifs. En utilisant la méthode pseudopotentiel (PP) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nos calculs révèlent que la présence de GaN modifie la bande interdite (gap). Une analyse de la structure de bande a montré que les hétérostructures  $\text{TM}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$  sont des semi-conducteurs à gap indirect.

Il est bien connu que les calculs DFT simples basés sur des fonctionnelles de corrélation d'échange locales ou semi-locales ne parviennent pas à décrire l'énergie de la bande interdite correcte. Pour cette raison nous avons utilisé le fonctionnel non local hybrides Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE).

Nous constatons que le changement de TM contrôle la taille de la bande interdite. Par ailleurs, les structures de bande électronique du  $\text{TM}_2\text{CO}_2$  monocouche sont presque préservées dans l'hétérostructure combinée  $\text{TM}_2\text{CO}_2/\text{GaN}$ .

Nos résultats indiquent que ces hétérostructures, en raison de leur énergie de gap, sont utiles dans le domaine thermoélectrique.