

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques de L'informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière
Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Domaine : **Sciences de la Matière**
Filière : **Physique**
Spécialité : **Physique de La Matière Condensée**

Présentée par
Hosayn CHIBANI
Intitulée

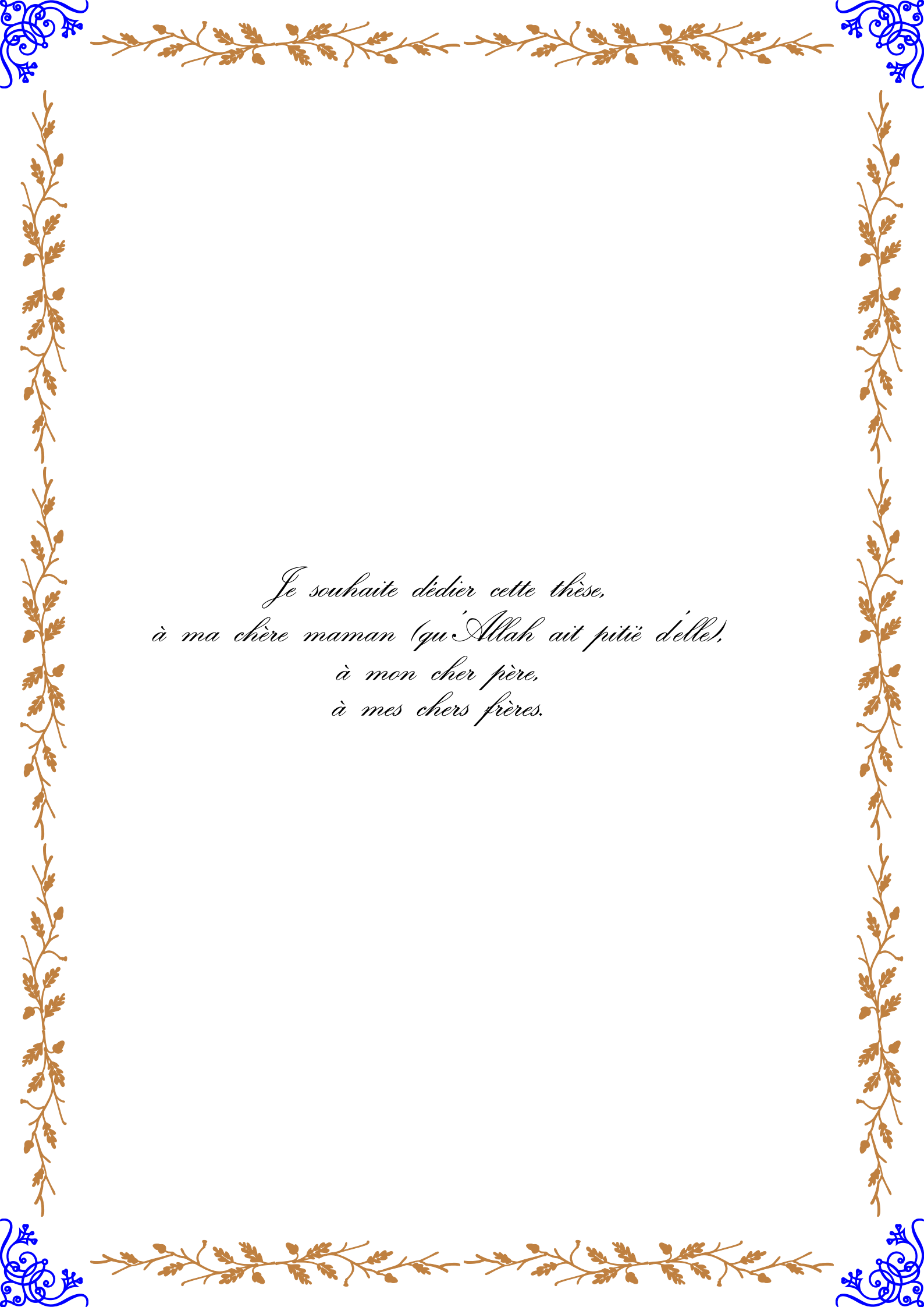
Étude des matériaux bidimensionnels par des calculs
ab-initio

Soutenue le :14/09/2023

Devant Le Jury composé de :

Athmane MEDDOUR	Pr.	Université 8 mai 1945 Guelma	Président
Hakima YAHI	Pr.	Université 8 mai 1945 Guelma	Rapporteur
Sabah CHETTIBI	Pr.	Université 8 mai 1945 Guelma	Examinatrice
Hakim BAAZIZ	Pr.	Université Med. BOUDIAF M'Sila	Examinateur
Kamel ZANAT	Pr.	Université 8 mai 1945 Guelma	Examinateur





*Je souhaite dédier cette thèse,
à ma chère maman (qu'Allah ait pitié d'elle),
à mon cher père,
à mes chers frères.*

Remerciements

En premier lieu, je remercie Allah tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la patience pour achever ce travail dans les meilleures conditions.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Mes remerciements s'adressent au Pr. Hakima YAHYI qui a dirigé cette thèse avec dévouement, passion et enthousiasme. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a toujours témoigné en me donnant une liberté d'action durant la réalisation de mon travail de recherche. J'apprécie aussi ses grandes qualités scientifiques et humaines.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. Athmane MEDDOUR, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je remercie chaleureusement Madame Sabah CHETTIBI, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'être examinatrice de ma thèse. Je tiens à remercier vivement M. Hakim BAAZIZ, Professeur à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je désire aussi remercier M. Kamel ZANAT, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse et pour son aide et discussions précieuses. Je leur exprime ma reconnaissance pour le temps et l'énergie qu'ils vont consacrer pour ce travail.

Je remercie aussi toute l'équipe de notre laboratoire de recherche L2PM commençant par la directrice du laboratoire de Physique des Matériaux, Pr. Sabah CHETTIBI, Dr. Malika DOGHMANE, Dr. Mohammed Hadi GOUS, l'ingénieur de laboratoire Mohammed ZERGUINE, et tous mes collègues. Il m'est impossible de dresser une liste exhaustive de toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près pour la réalisation de cette thèse sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent que je les associe à ce travail et que je ne pourrais les remercier assez.

Hosayn CHIBANI

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	v
Liste des tableaux	ix
Acronymes	x
Résumé	1
Abstract	2
ملخص	3
Introduction générale	4
Références	7
1 Introduction aux matériaux 2D	8
1.1 Matériaux bidimensionnels (2D)	8
1.2 Dichalcogénures de métaux de transition (TMDC)	9
1.2.1 Structure cristalline	9



1.2.2	Propriétés électroniques	11
1.2.3	Propriétés magnétiques	11
1.3	Carbures, nitrures et carbonitrures de métaux de transition (MXene)	13
1.3.1	Structure cristalline	13
1.3.2	Propriétés électroniques	13
1.3.3	Propriétés mécaniques	15
	Références	19
2	Contexte théorique et méthodologie	28
2.1	Calculs de premier principe	28
2.1.1	Équation de Schrödinger du système à plusieurs corps	28
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
2.2.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	31
2.2.2	Équations de Kohn-Sham	32
2.2.3	Fonctionnelles d'échange-corrélation	33
2.2.3.1	Approximation de la densité locale (LDA)	34
2.2.3.2	Approximation du gradient généralisée (GGA)	35
2.2.3.3	Méta-GGA	36
2.2.3.4	Fonctionnelles hybrides	36
2.3	Ensembles de base	37
2.3.1	Base des ondes planes	37
2.4	Les pseudopotentiels et la méthode des ondes augmentées projetées	38
	Références	41
3	Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe₂ dopée par des métaux de transition (TM : V, Mn et Co)	45
3.1	Détails de calculs	45
3.2	Propriétés structurales	46
3.2.1	Énergie de formation	46



3.2.2	Structure cristalline optimisée	47
3.3	Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe ₂ pure	48
3.4	Propriétés électroniques de la monocouche FeTe ₂ dopée par des métaux de transition (TM : V, Mn et Co)	49
3.5	Propriétés magnétiques de la monocouche FeTe ₂ dopée par des métaux de transition (TM : V, Mn et Co)	51
3.6	Conclusion	54
	Références	55
4	Étude des propriétés structurales, mécaniques, et électroniques des monocouches MXene M₄C₃ (M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf et W)	57
4.1	Détails de calculs	57
4.2	Propriétés structurales	58
4.3	Propriétés mécaniques	60
4.4	Propriétés électroniques	64
4.5	Conclusion	68
	Références	70
5	Conclusion générale	75
	Articles	77
5.1	Article 1	77
5.2	Article 2	83
A	Méthodes de calculs	92
B	Code source de Gnuplot pour tracer les densités d'états et les structures de bandes	95
B.1	Script pour tracer structure de bandes	95
B.2	Script pour tracer la densité d'états	100
C	Des graphes supplémentaires	106



Table des figures

1.1	(a) Réseau en nids d'abeilles de graphène composé de sous-réseaux de Bravais hexagonaux A (cercle vide) et B (cercle rempli). (b) Structure de bandes du graphène où le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) se touchent uniquement aux points K et K'. (c) Dispersion approximativement linéaire autour des points K et K' [4].	9
1.2	Structure atomique des dichalcogénures de métaux de transition en couches de type MX ₂ (M, métal de transition; X, chalcogène). Différentes monocouches de MX ₂ sont composées de trois couches atomiques X-M-X, où M et X sont liés de manière covalente, et les monocouches sont maintenues ensemble par des liaisons vdW inter couches.	10
1.3	Différentes coordinations métalliques et séquences d'empilement des mailles élémentaires de TMDC. La coordination des métaux peut être prismatique octaédrique ou trigonale. La coordination octaédrique permet des empilement telle que AbC, etc., avec une symétrie tétragonale; les couches simples prismatiques trigonales peuvent être empilées de deux manières différentes donnant une symétrie hexagonale (2H) ou une symétrie rhomboédrique (3R) [19].	10
1.4	Évolution de la structure de bandes du 2H-MoS ₂ calculée pour des échantillons d'épaisseur décroissante[14].	12



1.5	$M_{n+1}X_nT_x$ est la formule générale des MXenes 2D, où M est un atome d'un métal de transition précoce, X est un atome de carbone et/ou de l'azote, et T_x représente les terminaisons de surface des couches métalliques externes. La valeur n dans la formule peut aller de 1 à 4, selon le nombre de couches de métaux de transition (et de couches de carbone et/ou d'azote) présentes dans la structure des MXenes [41].	14
1.6	a) DOS total de $Mo_2TiC_2O_2$ et de $Mo_2Ti_2C_3O_2$, montrant l'effet de la structure MXene [47]. b) DOS de $Ti_3C_2O_2$, de $Ti_3C_2(OH)_2$ et de $Ti_3C_2F_2$, montrant l'effet de la chimie de surface sur les propriétés électroniques des MXenes [48].	15
1.7	a) Rigidités de liaison M-X calculées pour tous les métaux de transition initiaux dans des exemples de structures rock-salt, avec des diamants orange représentant M-C et des cercles bleus représentant M-N. b) La rigidité mécanique des M_2X MXenes nus, par rapport à l'épaisseur de la monocouche. c) La rigidité 2D de $Ti_{n+1}X_n$ ($X = C, N$) MXenes, démontrant l'effet de l'augmentation de l'épaisseur des monocouches sur la rigidité mécanique des MXenes. d) La rigidité mécanique 2D calculée pour les MXenes M_2XT_x terminés pour différentes terminaisons de surface, y compris $-O_2$, $-F_2$, $-(OH)_2$ et $-Cl_2$. e) Le module d'élasticité calculé pour des MXenes terminés, qui illustre l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de la monocouche due aux terminaisons de surface sur les tendances de rigidité dans les MXenes. f) Les modules élastiques expérimentaux pour $Ti_3C_2T_x$ [56] et $Nb_4C_3T_x$ [57] MXenes par rapport à d'autres nanomatériaux 2D.	17
2.1	Échelle de Jacob, proposé par J.P Perdew, de différentes fonctionnelles d'échange-corrélation [7].	34
2.2	Comparaison entre Les fonctions d'onde Ψ dans le potentiel réel du noyau et celles de son pseudopotentiel. La ligne pointillée indique le rayon de coupure r_c sur lequel coïncident les fonctions d'onde et potentiels réels de Coulomb également appelés potentiel de tous les électrons et pseudopotentiel (électron de valence).	39
3.1	Vue latérale (a) et de dessus (b) de la structure cristalline de la monocouche $FeTe_2$ dopée.	47
3.2	a) Structures de bandes d'énergie, et b) densité d'états de la monocouche $FeTe_2$ pure.	49



3.3	Représentation graphique des moments magnétiques locaux μ_{Fe} et μ_{Te} calculés au niveau des atomes Fe et Te, respectivement. Les flèches bleues et rouges (situées respectivement aux sites des atomes Fe et Te) ne sont pas dessinées, non à l'échelle pour indiquer une polarisation de spin opposée des atomes Fe et Te.	49
3.4	Structure de bandes d'énergie des monocouches FeTe ₂ dopées par V, Mn et Co. La ligne horizontale bleue représente le niveau de Fermi.	50
3.5	Densités d'états et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches FeTe ₂ dopées par V, Mn et Co, respectivement. La ligne verticale pointillée indique la position du niveau de Fermi, qui est mis à zéro.	53
4.1	a) Vue de dessus (gauche) et b) latérale (droite) de la structure de la monocouche MXene M ₄ C ₃	59
4.2	a) Module d'Young dans le plan E^{2D} , (b) module de cisaillement G^{2D} et (c) coefficient de Poisson ν^{2D} des monocouches MXenes M ₄ C ₃ (Mo, Sc et W). Les lignes pointillées rouges correspondent aux valeurs du graphène.	62
4.3	Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ de MXene Mo ₄ C ₃ calculées par l'approximation PBE.	64
4.4	Les moments magnétiques totaux des monocouches MXenes M ₄ C ₃ (M = Hf, Ti et Zr), calculés en utilisant les fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06.	65
4.5	(a)–(b) Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des MXenes M ₄ C ₃ (M = Hf et Mo), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06; les lignes rouges représentent les bandes d'énergie de spin-up, les lignes noires représentent celles de spin-down et la ligne bleue représente le niveau de Fermi.	65
4.6	(a)–(b) Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des MXenes M ₄ C ₃ (M = Sc et Ti), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06; les lignes rouges représentent les bandes d'énergie de spin-up, les lignes noires représentent celles de spin-down et la ligne bleue représente le niveau de Fermi.	66



4.7	(a)–(b) Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = W$ et Zr), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06; les lignes rouges représentent les bandes d'énergie de spin-up, les lignes noires représentent celles de spin-down et la ligne bleue représente le niveau de Fermi.	66
4.8	(a)–(b) Densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = Hf$ et Mo), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi.	67
4.9	(a)–(b) Densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = Sc$ et Ti), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi.	67
4.10	(a)–(b) Densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = W$ et Zr), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi.	68
A.1	Organigramme de minimisation électronique dans le code VASP	93
C.1	Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Sc et W) calculées par l'approximation PBE.	107
C.2	Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Mo , Sc et W) calculées par l'approximation PBE+U.	108
C.3	Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Mo , Sc et W) calculées par l'approximation SCAN.	109

Liste des tableaux

3.1	Valeurs calculées des énergies $E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$, entre l'état FM et NM, et $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, entre l'état FM et AFM, et l'énergie de formation E_{for} calculée pour la monocouche FeTe ₂ dopée par les métaux de transition V, Mn et Co.	47
3.2	Paramètres structuraux relâchés de la monocouche 4x4x1 de FeTe ₂ pure et dopée par 3d TM. $d_{\text{TM-Te}}$ représente la longueur de liaison entre l'atome dopant (TM = V, Mn et Co) et les atomes de Te les plus proches voisins.	48
3.3	Moments magnétiques calculés, total (μ_{tot}), et locaux des atomes les plus proches voisins Fe (μ_{Fe}) et Te (μ_{Te}) pour la monocouche FeTe ₂ pure.	48
3.4	Moments magnétiques calculés, total (μ_{tot}), et locaux des dopants TM (μ_{X}), et des atomes les plus proches voisins Fe (μ_{Fe}) et Te (μ_{Te}).	52
4.1	Valeurs calculées des paramètres de maille a , à l'équilibre, de l'épaisseur de la monocouche d , de la longueur de la liaison M-C entre l'atome de métal de transition et l'atome de carbone, et de l'énergie de cohésion E_{coh} des monocouches MXenes M ₄ C ₃ (M= Sc, Ti, Zr, Mo, Hf et W).	59
4.2	Valeurs calculées des constantes élastiques C ₁₁ et C ₁₂ , du module de cisaillement, G^{2D} , du E^{2D} , et du coefficient de Poisson, ν^{2D} , des monocouches MXene M ₄ C ₃ (M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf et W).	61

Acronymes

2D two-dimensional.

DFT Density functional theory.

DOS density of states.

GGA generalized gradient approximation.

HF Hartree-Fock.

HSE Heyd-Scuseria-Ernzerhof.

LDA local density approximation.

MWNT multiwalled nanotube.

MXene Transition metal carbides and nitrides.

PAW projected-augmented wave.

PDOS partial density of states.

PS pseudopotential.

SCAN strongly-constrained and appropriately-normed.



SWNT single walled nanotube.

TMDC Transition metal dichalcogenides.

VASP Vienna Ab initio Simulation Package.

vdW van der Waals.

Résumé

Cette thèse présente une étude systématique des propriétés des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) et de carbures de métaux de transition (MXenes). Elle est réalisée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées (APW) telle que mise en œuvre dans le code VASP, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans une première partie, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe_2 dopée par les métaux de transition V, Mn et Co ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que le dopage substitutionnel de la monocouche FeTe_2 est favorable dans un environnement riche en Fe, et que les monocouches FeTe_2 dopées sont stables dans tous les cas considérés. De plus, l'étude des structures de bandes d'énergie et des densités d'états révèle que les monocouches FeTe_2 dopées par V, Mn et Co sont des demi-métaux avec une augmentation des moments magnétiques totaux par rapport à la monocouche FeTe_2 pure. Les largeurs des bandes interdites indirectes des états de spin-down sont également élargies en raison du dopage.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des monocouches MXenes M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}$ et W), à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN, et HSE06. Nous avons trouvé que les MXenes M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Mo}$ et W) sont mécaniquement stables, élastiquement isotropes et comparables au graphène en terme de résistance mécanique. De plus, tous les systèmes étudiés sont métalliques et ont une structure stable, les MXenes du groupe IV sont magnétiques dans leurs états fondamentaux à tous les niveaux d'approximation.

Mots clés : Monocouche TMD, propriétés électroniques, propriétés élastiques, propriétés magnétiques, calculs de premier principe, matériaux 2D, monocouche MXene

Abstract

This thesis presents a systematic study of monolayers properties of transition metal dichalcogenides (TMDC) and transition metal carbides (MXenes). It is carried out using the augmented plane waves (APW) method as implemented in the VASP code, within the framework of density functional theory (DFT).

In a first part, the structural, electronic, and magnetic properties of a FeTe₂ monolayer doped with (M= V, Mn, and Co) have been investigated. The results obtained show that the substitutional doping of the FeTe₂ monolayer is favorable in a Fe-rich environment and that the doped FeTe₂ monolayers are stable in all considered cases. In addition, the study of the energy band structures and densities of states reveals that V, Mn, and Co-doped FeTe₂ monolayers are half-metals with an increase in the total magnetic moments when compared to pure FeTe₂ monolayer. The widths of the indirect bandgaps of the spin-down states are also widened due to doping.

In a second part, we studied the structural, mechanical, electronic and magnetic properties of MXenes M₄C₃ monolayers (M = Sc, Ti, Zr, Hf, Mo and W), using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals. We found that M₄C₃ (M = Sc, Mo, and W) MXenes are mechanically stable, elastically isotropic, and comparable to graphene in terms of mechanical strength. Moreover, all the studied systems are metals and have a stable structure and the group IV MXenes are magnetic in their ground states at all approximation levels.

Keywords : TMD monolayer, electronic properties, elastic properties, magnetic properties, first principles calculations, 2D materials, MXene monolayer

ملخص

تعد الأطروحة دراسة منهجية لخصائص ثنائي كالكوجينيدات المعادن الانتقالية (TMD) و الكرييدات المعادن الانتقالية (MXene) أحادية الطبقات، التي نفذت باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (APW) المدرجة في برنامج VASP ، في إطار نظرية كثافة الدالة (DFT).

في الجزء الأول، تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية ل $FeTe_2$ أحادي الطبقة المطعم بالمعادن الانتقالية الفانديوم (V)، المنغنيز (Mn) ، او الكوبلت (Co). شروط التطعيم في الأماكن البديلة كانت أكثر ملاءمة في وسط غني بمعدن الحديد (Fe)، و كل أحاديات الطبقة $FeTe_2$ المطعمه مستقرة بنيويا في جميع الحالات التي تمت دراستها. وبالإضافة إلى ذلك ، فإن منحنيات أشربة الطاقة وكثافة الحالة بينت أن كل احاديات الطبقة المطعمه بالمعادن الانتقالية السابقة الذكر هي انصاف معادن مع زيادة في قيم العزوم المغناطيسية الكلية بالمقارنة مع $FeTe_2$ أحادي الطبقة النقي. كما لاحظنا أن عرض أشربة الطاقة الممنوعة والغير المباشرة هي أيضا اتسعت نتيجة للتطعيم.

في الجزء الثاني ، درسنا الخصائص البنيوية والمرونية والإلكترونية والمغناطيسية لأحادي الطبقة M_4C_3 (حيث M معدن = سكانيديوم (Sc)، تيتانيوم (Ti)، زركونيوم (Zr)، هافنيوم (Hf)، موليبدنيوم (Mo)، او تنجستين (W)) ، وذلك باستخدام التقريبات التالية : SCAN GGA ، GGA+U و HSE. دراستنا كشفت ان أحادي الطبقة M_4C_3 (حيث M معدن = سكانيديوم (Sc)، موليبدنيوم (Mo)، تنجستين (W)) مستقرة ميكانيكيا ، ومتجانس الخواص المرونية في جميع الاتجاهات ، و تملك مقاومة ميكانيكية تكاد تصل او تفوق المقاومة ميكانيكية لمعدن الجرافين. بالإضافة إلى ذلك ، فإن جميع الأنظمة مستقرة بنيويا وهي عبارة عن معادن من حيث الناقية ، كما لا حظنا ان أحاديات الطبقة المتكونة من المعدن المنتمي الى المجموعة الرابعة مغمطة في حالتها المستقرة وذلك في حالة جميع التقريبات المستخدمة.

الكلمات المفتاحية : TMD أحادي الطبقة ، الخصائص الإلكترونية، خصائص مغناطيسية ، خصائص مرونية ، المبادئ الأولى الحسابات ، المواد ثنائية البعد ، MXene أحادي الطبقة.

Introduction générale

Pendant longtemps, les scientifiques et les ingénieurs se sont principalement intéressés à l'étude des propriétés des matériaux massifs afin de connaître le monde qui nous entoure et qui est majoritairement constitué de matière. Les propriétés physiques fondamentales d'un matériau sont directement liées à sa structure atomique, cependant, pour les besoins de la majorité des applications pratiques, il suffit de supposer que ces propriétés sont cohérentes dans tout le matériau. La communauté intéressée par la physique de la matière condensée et en particulier celle intéressée par les calculs ab-initio a remporté une victoire significative en découvrant que les propriétés fondamentales des matériaux peuvent être prédites et calculées de manière fiable en connaissant seulement la structure atomique.

Depuis l'invention de la technologie des semi-conducteurs, les industriels ont dû penser à fabriquer des dispositifs avec des pièces de plus en plus petites, dont la taille peut encore être réduite en fonction des propriétés des matériaux qui les composent. Cependant, le besoin constant de composants électroniques plus rapides et plus efficaces continue de pousser les exigences de taille des composants et leurs fonctionnalités en dessous du point dont les propriétés des matériaux en masse ne peuvent pas les fournir. Cela signifie que l'on devra utiliser des méthodes qui incluent des caractéristiques à l'échelle atomique et pourraient également conduire à de types de dispositifs totalement nouveaux qui utilisent des matériaux très différents de ceux utilisés actuellement dans l'industrie des semi-conducteurs. En fait, au lieu d'essayer de mouler ou de façonner le matériau de manière à ce qu'il s'adapte à la technologie actuelle, on pourrait utiliser les caractéristiques microscopiques d'un autre



matériau d'une manière différente pour obtenir le résultat souhaité.

Les nanotubes de carbone ont été les premiers de ces matériaux microstructurés naturels à être découverts. Depuis leur découverte en 1990, les chercheurs sont fascinés par les nanotubes de carbone en raison des qualités extraordinaires qu'ils possèdent et des nombreuses possibilités technologiques qu'ils présentent [1]. Cependant, les scientifiques n'ont pas réussi à généraliser l'utilisation des nanotubes de carbone dans les applications technologiques en raison des difficultés liées aux méthodes de synthèse et de fabrication de dispositifs nanotubes. Ainsi, la recherche d'un ingrédient pour produire des nanotubes a suscité un regain d'intérêt pour le graphite qui est un élément fondamental pour la fabrication des nanotubes.

Le graphite est essentiellement un réseau bidimensionnel en nids d'abeilles, constitué de couches d'atomes de carbone. Puisque les couches sont liées par des liaisons vdW, elles peuvent glisser entre elles quand une force relativement faible est appliquée, c'est pourquoi le graphite est utilisé dans les crayons. Alors que les nanotubes de carbone ont été créés en enveloppant de manière transparente une seule feuille de graphite dans un tube cylindrique appelé nanotube à paroi unique (SWNT) ou quelques couches de graphite enroulées et imbriquées concentriquement comme des anneaux de tronc d'arbre appelés nanotubes à parois multiples (MWNT), on ne pensait pas que les couches simples de graphite étaient thermodynamiquement stables. Cependant, en 2004, Geim et Novoselov ont annoncé que des couches stables et uniques de graphite, appelées graphène, pouvaient être isolées [2]. Cette découverte a ouvert une nouvelle voie d'étude devant les recherches qui ont été menées par la suite pour comprendre et étudier les propriétés uniques de ce matériau [3, 4]. Sa structure cristalline, associée à l'excellent confinement vibrationnel et électronique dont il dispose, lui confère des propriétés étonnantes de transparence optique, de conductivité thermique, de conductivité électronique et de résistance mécanique.

D'autres matériaux bidimensionnels, tels que le nitrure de bore hexagonal (h-BN), le silicène, le germanène, les trihalogénures de métaux de transition ou même le phosphorène, ont été découverts et peuvent se former à partir d'une seule monocouche. Il existe aussi, en particulier, les carbures, les nitrures et les carbonitrures de métaux de transition (MXenes) qui constituent la plus grande famille de matériaux bidimensionnels en raison du grand nombre de compositions qu'ils sont capables de former. De plus, leurs exceptionnelles propriétés mécaniques, optoélectroniques, de stockage d'énergie et de blindage contre les perturbations électromagnétiques [5, 6] ont récemment suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche. Une autre famille de matériaux bidimensionnels prometteurs est celle des dichalcogénures de métaux de transition (TMDc) (MX_2 , M=métal de transition,



X=atome de chalcène), qui présentent des propriétés optiques, électroniques et spintroniques uniques [7].

Plusieurs études computationnelles ont été menées pour découvrir de nouveaux matériaux bidimensionnels et élucider leurs propriétés; cependant, les propriétés de certaines familles n'ont pas encore été étudiées en détail et l'effet du dopage sur les propriétés de ces matériaux reste à découvrir. Pour ce faire, la théorie de la fonctionnelle de la densité avec diverses approximations a été utilisée dans notre étude qui s'intéresse de l'effet du dopage par des métaux de transition $3d$ sur les différents propriétés de la monocouche FeTe_2 , ainsi que l'étude systématique des différentes propriétés physiques des monocouches MXenes M_4C_3 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Hf}$ et W).

Le manuscrit de la thèse de doctorat est organisé comme suit :

- ★ Le premier chapitre (1) comporte une étude bibliographique sur les matériaux bidimensionnels en générale et sur la structure cristalline, les propriétés électroniques, magnétiques et élastiques des deux familles étudiées dans cette thèse en particulier : les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 et les carbures de métaux de transition (MXenes).
- ★ Le second chapitre (2) introduit le cadre théorique fondamental de la physique de la matière condensée, y compris le problème quantique à plusieurs corps et la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi que la méthode APW et les différentes approximations utilisées dans notre étude.
- ★ Le troisième chapitre (3) présente les résultats des calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe_2 dopée par les métaux de transition V, Mn et Co.
- ★ Le quatrième chapitre (4) expose les résultats de l'étude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des monocouches MXenes M_4C_3 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Hf}$ et W).



Références

- [1] Ray H. BAUGHMAN, Anvar A. ZAKHIDOV et Walt A. de HEER. « Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications ». In : *Science* 297.5582 (août 2002), p. 787-792. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1060928](https://doi.org/10.1126/science.1060928). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1060928>.
- [2] K. S. NOVOSELOV et al. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». In : *Science* 306.5696 (oct. 2004), p. 666-669. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>.
- [3] K S NOVOSELOV et al. « Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene ». In : *Science* 315.5817 (mars 2007), p. 1379-1379. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1137201](https://doi.org/10.1126/science.1137201). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1137201>.
- [4] M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM. « Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene ». In : *Nature Physics* 2.9 (sept. 2006), p. 620-625. ISSN : 1745-2473. DOI : [10.1038/nphys384](https://doi.org/10.1038/nphys384). arXiv : [0604323](https://arxiv.org/abs/0604323) [cond-mat]. URL : <http://www.nature.com/articles/nphys384>.
- [5] Kanit HANTANASIRISAKUL et al. « Fabrication of $Ti_3C_2T_x$ MXene Transparent Thin Films with Tunable Optoelectronic Properties ». In : *Advanced Electronic Materials* 2.6 (2016), p. 1-7. ISSN : 2199160X. DOI : [10.1002/aelm.201600050](https://doi.org/10.1002/aelm.201600050).
- [6] Seyedeh Alieh KAZEMI et Yun WANG. « Super strong 2D titanium carbide MXene-based materials : a theoretical prediction ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 32.11 (mars 2020), 11LT01. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/1361-648X/ab5bd8](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab5bd8). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/ab5bd8>.
- [7] Hua ZHANG. « Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials ». In : *ACS Nano* 9.10 (oct. 2015), p. 9451-9469. ISSN : 1936-0851. DOI : [10.1021/acs.nano.5b05040](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05040). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nano.5b05040>.

Introduction aux matériaux 2D

1.1 Matériaux bidimensionnels (2D)

Depuis la découverte du graphène par les physiciens Andre Geim et Konstantin Novosvlov de l'Université de Manchester, laquelle leur a valu le prix Nobel de physique en 2010 [1], et les avancées significatives réalisées dans ce domaine de recherche, les chercheurs ont investi d'importants efforts pour théoriquement et expérimentalement découvrir des matériaux bidimensionnels (2D) similaires. Le graphène est constitué d'une monocouche d'atomes de carbone liés par de fortes liaisons covalentes disposés en hexagone comme le montre la figure 1.1, tandis que les couches sont maintenues ensemble par de faibles forces de van der Waals, comme dans le graphite. Le graphène présente de propriétés mécaniques extraordinaires [2], tels que sa haute résistance 100 fois plus supérieure à celle de l'acier, son module d'Young de 1 TPa et sa résistance intrinsèque de 130 GPa. Il possède aussi une grande conductivité thermique et électrique et une mobilité extrêmement élevée, allant jusqu'à $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, observée à basse température [3]. La relation de dispersion linéaire $E = \hbar v_F k$ est la caractéristique distinctive des propriétés électroniques du graphène. Les électrons se comportent comme des particules sans masse en deux points, K et K' (voir Fig. 1.1-b), et sont régis par l'équation relativiste de Dirac [5]. C'est pourquoi ils sont appelés points de Dirac. Malgré les merveilleux phénomènes rapportés dans le graphène, le fait qu'il s'agisse d'un semi-conducteur sans bande interdite a limité ses applications dans les composants électroniques où des semi-conducteurs avec une bande interdite sont nécessaires pour pouvoir être contrôlés. Les modifications chimiques (comme le dopage ou la fonctionnalisation de la surface par d'autres éléments) peuvent créer des bandes interdites dans le graphène, mais au prix de la perte de ses propriétés distinctives, notamment sa grande mobilité, ce

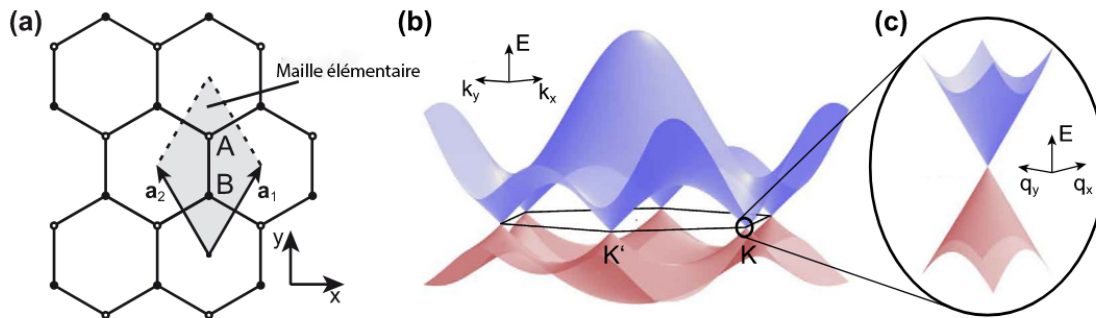


FIGURE 1.1 – (a) Réseau en nids d’abeilles de graphène composé de sous-réseaux de Bravais hexagonaux A (cercle vide) et B (cercle rempli). (b) Structure de bandes du graphène où le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) se touchent uniquement aux points K et K'. (c) Dispersion approximativement linéaire autour des points K et K' [4].

qui rend de moindre qualité la synthèse du graphène par rapport à celle des semi-conducteurs conventionnels basés sur des techniques plus efficaces.

D’autre part, la découverte du graphène et la méthodologie d’isolation des matériaux 2D ont motivé les chercheurs pour synthétiser des nouveaux matériaux 2D tels que le nitrure de bore hexagonal (h-BN) [6, 7], le silicène [8, 9], le germanène [10, 11], le phosphorène noir [12], les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) [13, 14] et carbure et nitrure de métal de transition (MXenes) [15, 16], afin de comprendre leurs propriétés.

1.2 Dichalcogénures de métaux de transition (TMDC)

1.2.1 Structure cristalline

La figure 1.2 représente la structure atomique de deux couches d’un matériau TMDC sous la forme MX_2 (M, métal de transition; X, chalcogène). Les liaisons M-X intra couches entre l’atome de métal de transition et l’atome de chalcogène sont considérées comme des liaisons covalentes dans les TMDC, tandis que les couches MX_2 individuelles sont maintenues ensemble par des forces vdW inter couches considérablement plus faibles. La coordination métallique de la couche semi-conductrice TMDC peut être trigonale, prismatique ou octaédrique [17, 18]. La coordination des métaux et l’ordre d’empilement entre les monocouches séparées définissent la phase des matériaux TMDC. Les phases courantes du TMDC massive sont 1T, 2H ou 3R, où 1, 2 et 3 signifient le nombre de sandwichs X-M-X par maille élémentaire dans la direction de l’axe c, et T(tétragonal), H(hexagonal) et R(rhomboédrique) désignent la phase (voir Fig. 1.3)

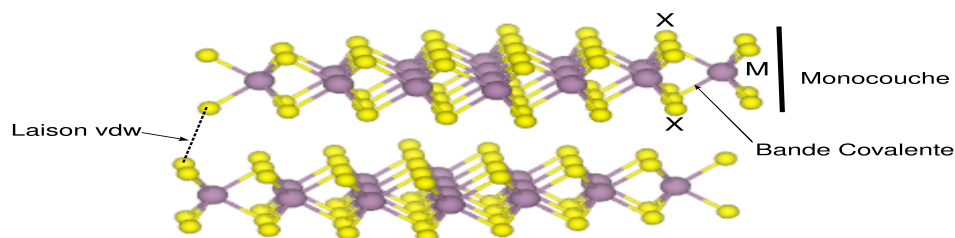


FIGURE 1.2 – Structure atomique des dichalcogénures de métaux de transition en couches de type MX_2 (M, métal de transition; X, chalcogène). Différentes monocouches de MX_2 sont composées de trois couches atomiques X-M-X, où M et X sont liés de manière covalente, et les monocouches sont maintenues ensemble par des liaisons vdW inter couches.

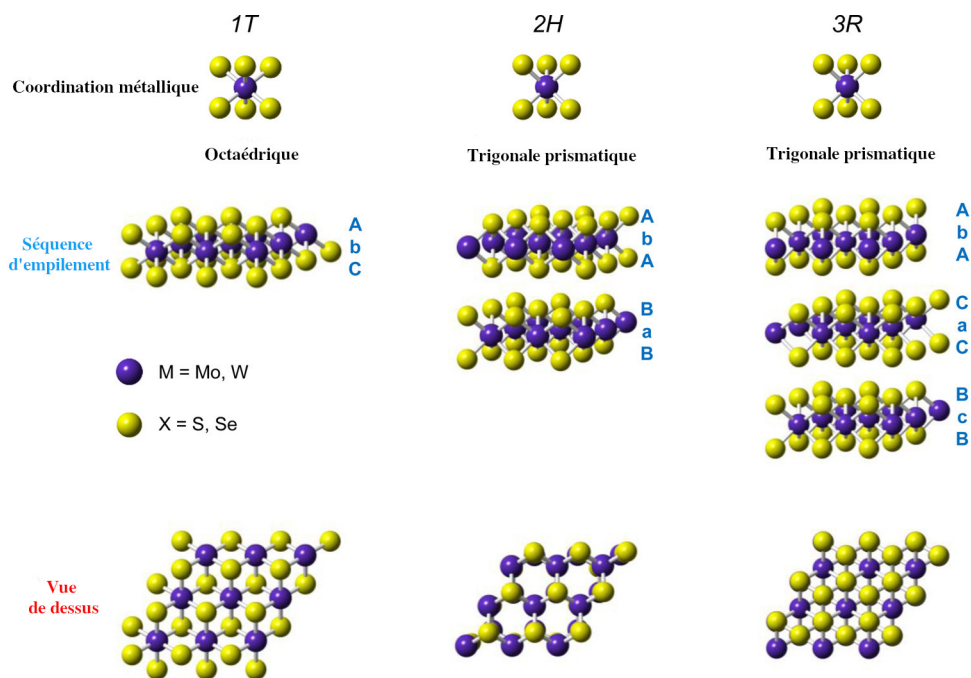


FIGURE 1.3 – Différentes coordinations métalliques et séquences d'empilement des mailles élémentaires de TMDC. La coordination des métaux peut être prismatique octaédrique ou trigonale. La coordination octaédrique permet des empilement telle que AbC, etc., avec une symétrie tétragonale; les couches simples prismatiques trigonales peuvent être empilées de deux manières différentes donnant une symétrie hexagonale (2H) ou une symétrie rhomboédrique (3R) [19].

1.2.2 Propriétés électroniques

Les dichalcogénures de métaux de transition présentent une large gamme de propriétés électroniques du fait de leurs constitutions chimiques et phases structurales diverses, tant du point de vue du caractère de la structure de bandes (métallique ou isolante) que de l'apparition de phases corrélées et topologiques. Les caractéristiques de base de la structure de bandes des TMDC formées par les métaux de transition du groupe VI Mo et W combinés avec S et Se sont présentées dans la figure 1.3.

Les dichalcogénures de métaux de transition tels que MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 et WSe_2 sont des semi-conducteurs dans leur phase 2H thermodynamiquement stable. Cette fonctionnalité a suscité l'intérêt des TMDC en tant que matériaux 2D pour les appareils électroniques. La figure 1.4 représente l'évolution de la structure de bandes d'énergie de 2H- MoS_2 telle que calculée à partir des premiers principes (théorie de la fonctionnelle de la densité) lorsque son épaisseur est réduite de la masse à la monocouche. Avec une épaisseur décroissante, les positions des bords des bandes de valence et de conduction changent et le matériau semi-conducteur en masse à bande interdite indirecte se transforme en une monocouche semiconductrice à bande interdite directe. La bande interdite de la monocouche 2H- MoS_2 mesurée expérimentalement est de 2,16 eV[20]. Il est important de noter que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont positionnés aux deux points de haut symétrie inéquivalents K et K', qui correspondent aux coins de la zone de Brillouin hexagonale. Cette propriété, qui est partagée par la monocouche 2H- MoS_2 et le graphène, permet la détection de processus physiques dépendant de la vallée ainsi que des futures applications valleytronics[21].

1.2.3 Propriétés magnétiques

Le théorème de Mermin-Wagner-Hohenberg a prédit l'absence d'un matériau magnétique bidimensionnel du modèle Heisenberg isotrope 2D [22, 23]. Cependant, des états magnétiquement ordonnés tels que le ferromagnétisme (FM) et l'antiferromagnétisme (AFM) ont récemment été découverts dans des matériaux monocouches 2D tels que les semi-conducteurs FM CrI_3 [24] et CrSiTe_3 [25]. Peu de TMDC métalliques tels que VX_2 (X = S, Se) [26], CrX_2 (X = S, Se, Te) [27, 28] dans la phase T et le semi-conducteur MnX_2 (X = S, Se) présentent également un magnétisme [29]. Par ailleurs, le dopage, les défauts et la déformation peuvent induire et manipuler les propriétés magnétiques de TMDC. A titre d'exemple, un ferromagnétisme robuste a été observé à température ambiante dans de nano feuillets de MoS_2 , induits par des lacunes de S intentionnellement introduites par une

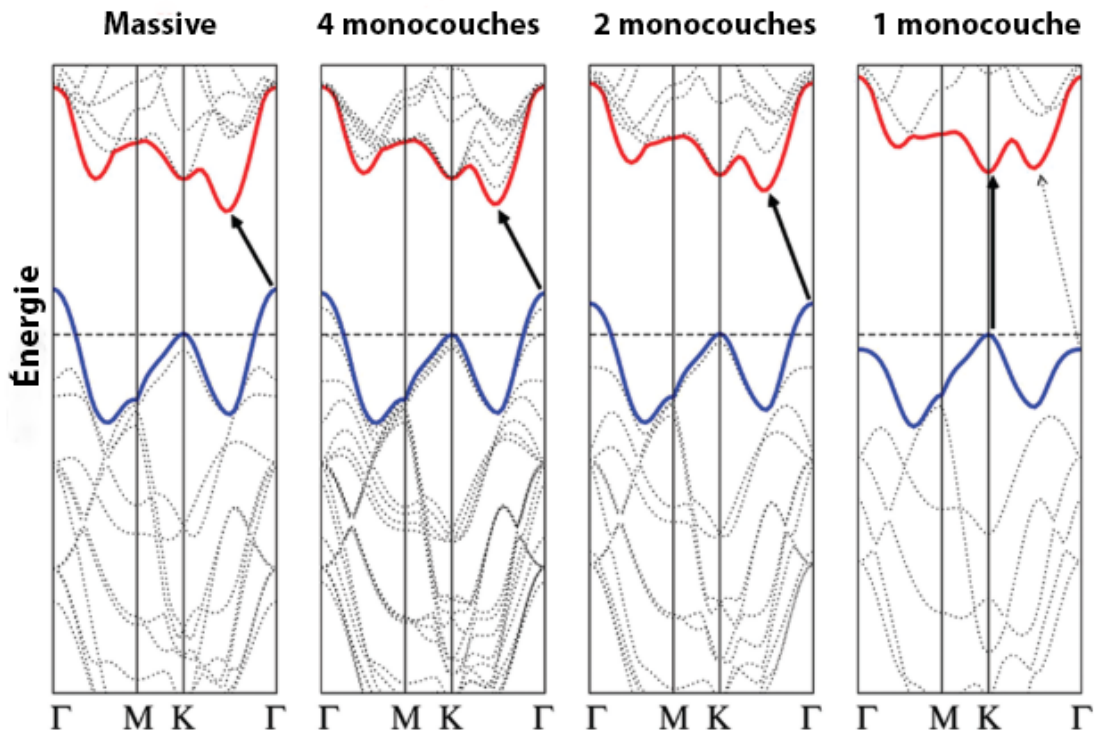


FIGURE 1.4 – Évolution de la structure de bandes du 2H-MoS₂ calculée pour des échantillons d'épaisseur décroissante[14].

méthode hydrothermale [30]. Encore, le magnétisme modulé par un changement d'épaisseur dans un cristal ultrafin de PtSe₂ induit par des lacunes de Pt a été récemment démontré par des mesures de magnétorésistance [31]. Plus encore, le dopage de TMDC bidimensionnels non magnétiques avec des atomes magnétiques est une voie alternative pour induire du magnétisme dans le matériau. Dans la dernière décennie, Il a été théoriquement et expérimentalement démontré qu'un ordre ferromagnétique robuste peut être atteint dans les systèmes TMDC bidimensionnels (par exemple, MoS₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂ et SnS₂) grâce au dopage substitué d'atomes de métaux de transition (par exemple, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ti, Ta et Ni) [32-36], dont les propriétés magnétiques peuvent être ajustées en modifiant la concentration du dopant.

1.3 Carbures, nitrures et carbonitrures de métaux de transition (MXene)

1.3.1 Structure cristalline

Les MXenes ont une structure cristalline hexagonale compacte (hcp) avec une symétrie du groupe d'espace $P6_3/mmc$, où les métaux de transition M sont situés dans les sites compacts et les atomes X occupent les sites octaédriques entre les plans atomiques M [37]. La diversité des structures et des compositions des MXenes (Fig. 1.5) nécessite le développement d'une terminologie MXene; $M_{n+1}X_nT_x$ est la formule générale des MXenes, où M représente le site du métal de transition, X représente les sites de carbone ou d'azote, n peut varier de 1 à 4 et T_x (où x varie) représente les terminaisons à la surface de la couche métallique externe [38-40]. Par exemple, $Ti_3C_2T_x$ est la formule chimique d'un carbure de titane MXene avec trois couches de métal de transition ($n = 2$) et des terminaisons aléatoires, et $Ti_3C_2O_2$ ou $Ti_3C_2Cl_2$ est la formule chimique d'un $Ti_3C_2T_x$ complètement terminé par l'oxygène ou le chlore. Si deux métaux de transition répartis de manière aléatoire occupent des sites M dans la structure MXene, une solution solide se forme [31]. La formule sera $(M', M'')_{n+1}X_nT_x$, où M' et M'' sont des métaux différents [par exemple, $(Ti, Cr)_2CT_x$][42]. La concentration de chaque élément dans une composition métallique spécifique est donnée en nombres décimaux [par exemple, $(Ti_{0.66}V_{0.34})_2CT_x$]. Si les deux métaux ont un ordre dans le plan et forment des chaînes alternées d'atomes M' et M'' dans la même couche M, la structure MXene résultante est connue sous le nom d'i-MXene (i signifie "in-plane" en anglais). Tous les i-MXenes connus ont la formule $(M'_{\frac{1}{3}}M''_{\frac{2}{3}})XT_x$, où la concentration de chaque élément est donnée sous forme d'un nombre fractionnaire. Dans la plupart des i-MXenes, les atomes M'' peuvent être gravés sélectivement, ce qui entraîne des lacunes ordonnées et un i-MXene de formule $M'_{\frac{1}{3}}XT_x$, précédemment connu sous le nom de $M'_{1.33}XT_x$ [43]. De plus, les atomes M' et M'' peuvent être trouvés dans des plans atomiques séparés avec un ordre hors plan, et sont appelés o-MXenes (o signifie "out-of-plane" en anglais), dans lesquels les atomes M'' forment les couches métalliques internes et les atomes M' forment les couches métalliques externes [44].

1.3.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du MXene sont déterminées par sa structure, sa composition, la chimie inter couche et les terminaisons de surface. Le comportement électronique de la plupart des MXenes est similaire à celui des métaux [45]. Cependant, en modifiant le type de métal de transition et la structure du site M des MXenes, ils peuvent être transformés en semi-conducteurs, comme Nb_2CT_x et V_2CT_x [46]. De plus, alors

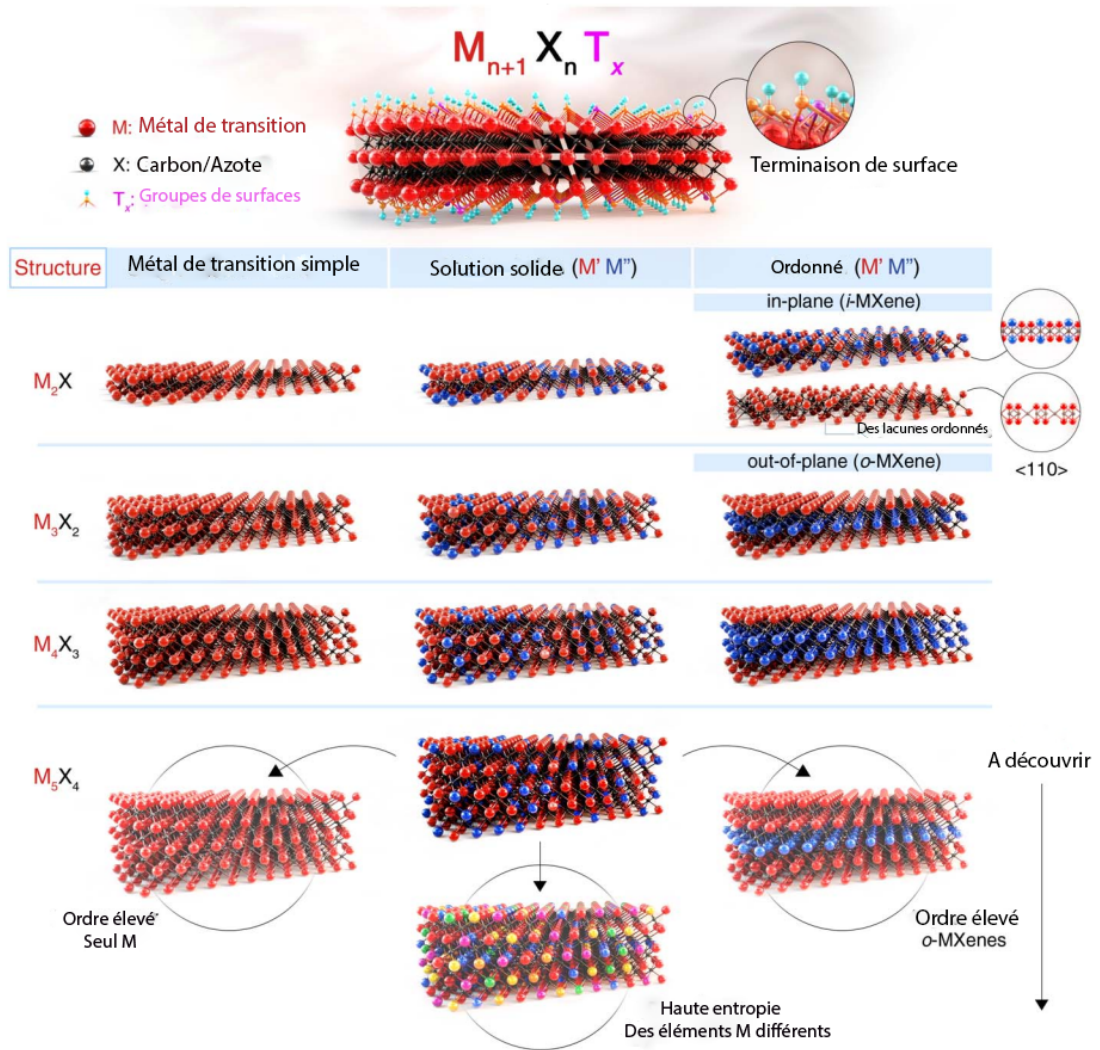


FIGURE 1.5 – $M_{n+1}X_nT_x$ est la formule générale des MXenes 2D, où M est un atome d'un métal de transition précoce, X est un atome de carbone et/ou de l'azote, et T_x représente les terminaisons de surface des couches métalliques externes. La valeur n dans la formule peut aller de 1 à 4, selon le nombre de couches de métaux de transition (et de couches de carbone et/ou d'azote) présentes dans la structure des MXenes [41].

que $Ti_3C_2T_x$ présente une conductivité métallique, $Mo_2Ti_2C_2T_x$ *o*-MXene présente un comportement de type semi-conducteur lorsque les couches externes de Ti de $Ti_2C_2T_x$ sont remplacées par Mo [47]. La figure 1.6-a illustre comment la modification de la structure du site M peut modifier la densité des états (DOS) des MXenes.

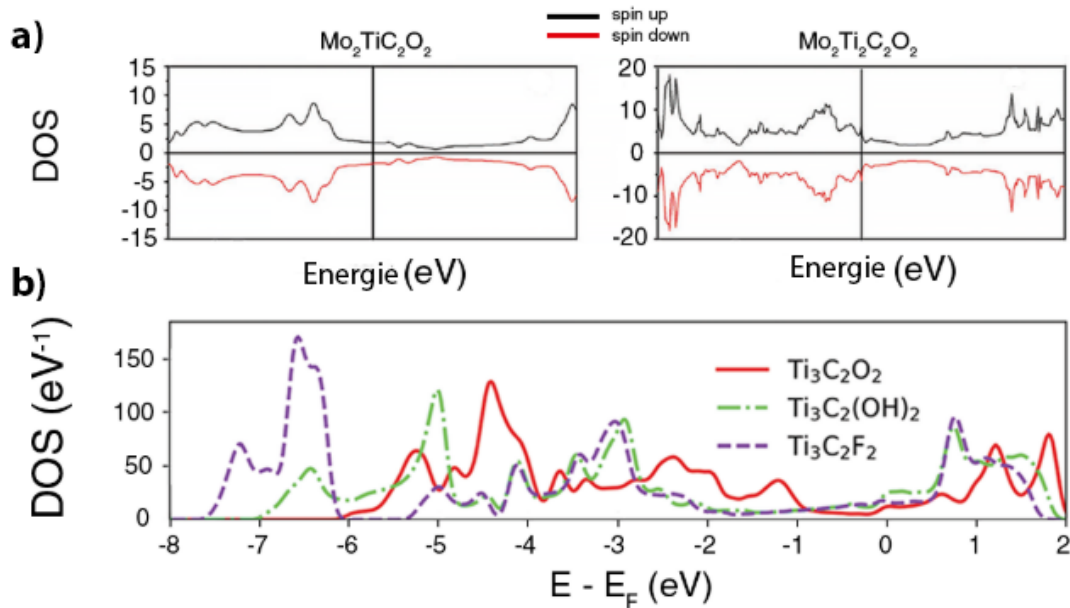


FIGURE 1.6 – **a)** DOS total de $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ et de $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{O}_2$, montrant l'effet de la structure MXene [47]. **b)** DOS de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ et de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, montrant l'effet de la chimie de surface sur les propriétés électroniques des MXenes [48].

Malgré le fait que la majorité des MXenes fonctionnalisés ont des propriétés métalliques, la fonctionnalisation de surface peut régler certains d'entre eux pour qu'ils aient des propriétés semi-conductrices (Fig 1.6-b). Ceci peut s'expliquer par le fait que les calculs de la structure des bandes montrent que l'énergie de Fermi se situe au niveau des bandes d du métal de transition M , alors que les bandes p du carbone/azote X apparaissent en dessous de la bande d , séparées par une petite bande gap. Avec la fonctionnalisation F , OH ou O , de nouvelles bandes sous l'énergie de Fermi sont produites à la suite de l'hybridation des orbitales p des atomes F ou O avec des orbitales d de l'atome M . Il a également été démontré que l'application d'une contrainte [49] ou d'un champ électrique externe peut modifier de manière significative la bande interdite des MXenes [50].

1.3.3 Propriétés mécaniques

L'utilisation efficace des MXenes dans presque toutes les applications dépend fortement de ces propriétés mécaniques. Le placement des éléments M - X (M - C ou M - N), les terminaisons de surface (M - O , M - OH , M - F ou M - Cl) et la structure affectent tous les propriétés mécaniques des MXenes. Au niveau le plus élémentaire, les MXenes attribuent leur comportement mécanique à des combinaisons spécifiques d'éléments M et X et à



la force de leurs liaisons [51, 52]. En général, la liaison des métaux de transition au carbone ou à l'azote est une combinaison de liaisons ioniques, covalentes et métalliques, et elle est due aux orbitales électroniques d et s du métal de transition et des orbitales p de C/N [53, 54].

Les liaisons covalentes dans les carbures et nitrures de métaux de transition sont des combinaisons de liaisons σ et π , dont la forme dépend de la structure cristalline du carbure/nitrure de métal de transition. Théoriquement, une liaison ionique entre les électrons donnés de M à X coopère avec une liaison covalente pour former une liaison primaire dans la structure M-X [55]. Les métaux de transition forment des liaisons métalliques via des orbitales d qui ne partagent ni carbone ni azote. D'autre part, les liaisons métalliques M-M apportent moins d'énergie au réseau que les liaisons M-X. Plus précisément, la résistance entre les liaisons M-X peut être caractérisée par la rigidité de la liaison, est définie comme la dérivée seconde de l'énergie de la liaison par rapport à la longueur de la liaison M-X. La rigidité de liaison peut être utilisée conjointement avec des propriétés mécaniques théoriques tels que le module de Young.

La figure 1.7-a montre que la rigidité de la liaison entre M-C a tendance à augmenter à mesure que le nombre de groupes M dans les carbures de métaux de transition augmente. De plus, l'augmentation de l'ordre des blocs d augmente la rigidité de couplage M-C. Dans les blocs de métaux de transition MXenes $3d$, $4d$ et $5d$, Ti, Mo et W ont la rigidité de liaison M-C la plus élevée. Cependant, la rigidité de liaison entre les liaisons M-N est un peu plus compliquée que celle entre les liaisons M-C. En général, les blocs $3d$ de métaux de transition maximisent la rigidité des liaisons M-N. De plus, ces résultats indiquent que Ti-N est la liaison M-X la plus rigide des MXenes (Fig. 1.7-b). La rigidité plus élevée de la liaison M-N par rapport à la liaison M-C peut être attribuée aux électrons supplémentaires disponibles pour la liaison aux orbitales d du métal de transition de l'azote par rapport au carbone.

Les calculs de la rigidité du $Ti_{n+1}C_n$ MXene illustrées dans la Fig. 1.7-c indiquent que la rigidité 2D augmente à mesure que l'épaisseur de la monocouche de MXene augmente. La faible rigidité 2D de Ti_2C est due à des interactions de liaison de surface plus élevées entre Ti-Ti dans la structure Ti_2C par rapport à Ti_3C_2 ou Ti_4C_3 . Ti_3C_2 ou Ti_4C_3 ont de nombreuses couches internes de liaison Ti-C sans effet de liaison de surface Ti-Ti. Par conséquent, les effets de ces métaux de transition de la couche externe sur le comportement mécanique doivent être pris en compte. Dans les carbures et nitrures binaires, les lacunes C/N réduisent la liaison M-X et augmentent la liaison M-M dans les structures M-X. Cela réduit la force de liaison globale de la structure cris-

talline et réduit encore la rigidité mécanique par rapport aux structures sans défauts C/N. Après avoir évalué les

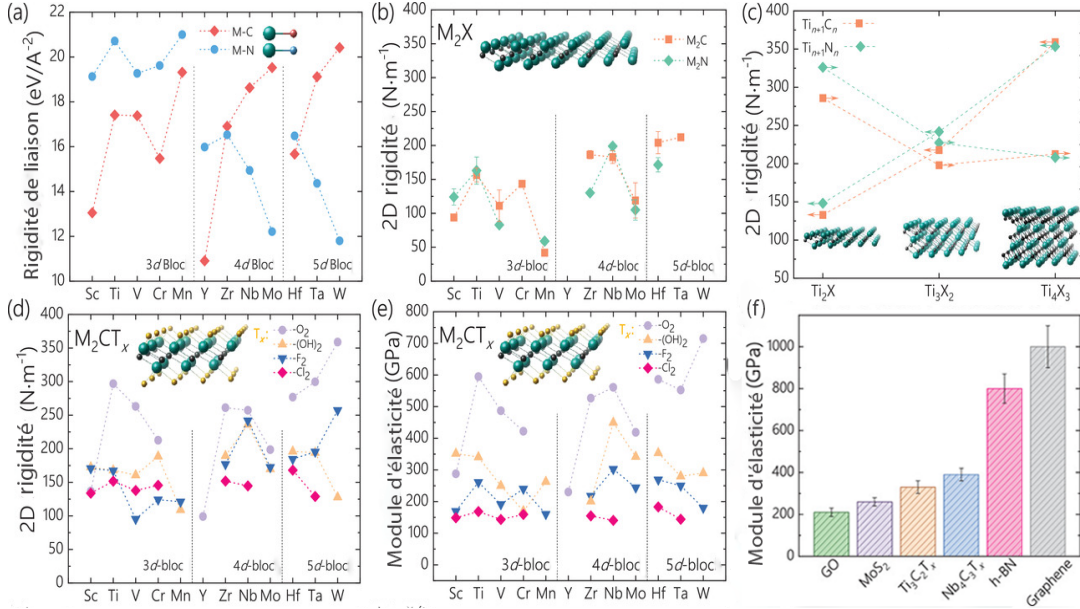


FIGURE 1.7 – **a)** Rigidités de liaison M-X calculées pour tous les métaux de transition initiaux dans des exemples de structures rock-salt, avec des diamants orange représentant M-C et des cercles bleus représentant M-N. **b)** La rigidité mécanique des M_2X MXenes nus, par rapport à l'épaisseur de la monocouche. **c)** La rigidité 2D de $Ti_{n+1}X_n$ ($X = C, N$) MXenes, démontrant l'effet de l'augmentation de l'épaisseur des monocouches sur la rigidité mécanique des MXenes. **d)** La rigidité mécanique 2D calculée pour les MXenes M_2XT_x terminés pour différentes terminaisons de surface, y compris $-O_2$, $-F_2$, $-(OH)_2$ et $-Cl_2$. **e)** Le module d'élasticité calculé pour des MXenes terminés, qui illustre l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de la monocouche due aux terminaisons de surface sur les tendances de rigidité dans les MXenes. **f)** Les modules élastiques expérimentaux pour $Ti_3C_2T_x$ [56] et $Nb_4C_3T_x$ [57] MXenes par rapport à d'autres nanomatériaux 2D.

tendances de la liaison M-X dans les MXenes, nous discutons les effets de différentes terminaisons de surface sur les propriétés mécaniques des MXenes. L'énergie de liaison de $M-T_x$ (M : métal de transition de surface, T : terminaison de surface) tend à être maximisée dans les premiers groupes de métaux de transition (groupe 4), ce qui a été expliqué par la tendance des terminaisons de surface (halogénures) à donner des électrons aux atomes des premiers groupes de métaux de transition de surface qui ont des orbitales d non remplies, en plus de l'effet de la différence de décroissante d'électronégativité entre les atomes des terminaisons de surface et les atomes des métaux de transition dans les groupes de métaux de transition 5 et 6. En général, la terminaison $-O_2$ augmente la rigidité 2D des MXenes, tandis que les terminaisons $-F_2$, $-(OH)_2$ et $-Cl_2$ l'augmentent légèrement ou n'ont aucun effet sur elle (Fig. 1.7-d et 1.7-e). L'effet de différentes terminaisons de surface [58-60] sur les propriétés



mécaniques peut être expliqué par leur effet sur la structure M–X. Dans la structure $M_{n+1}X_n$, l'ajout d'une forte liaison mixte ionique/covalente M–O réduit la contribution de l'interaction M–M [61, 62], augmentant ainsi la force de la liaison M–X. Cependant, les liaisons ioniques prédominantes de M–F, M–Cl ou M–OH ne réduisent pas les interactions M–M de la même manière que les liaisons M–O dans la structure $M_{n+1}X_n$ [63]. L'exception est la terminaison $-Cl_2$ sur les métaux de transition du groupe 5d en raison de la liaison covalente due à des longueurs de liaison M–Cl plus longues par rapport à la longueur de liaison M–F et l'augmentation de l'énergie d'ionisation des métaux de transition quand on passe de la gauche vers la droite du tableau périodique [64](Fig. 1.7-d).

En particulier, $Ti_3C_2T_x$ et $Nb_4C_3T_x$ sont parmi les meilleurs nanomatériaux pouvant être traités en solution et qui sont actuellement comparés aux nanomatériaux conventionnels pouvant être traités en solution 2D tels que l'oxyde de graphène (GO) et le MoS_2 (Fig. 1.7-f).

Enfin, les MXenes ont la rigidité la plus élevée de tous les matériaux 2D traités en solution. De plus, la large gamme de compositions et de formes des MXenes ouvre un monde de possibilités pour le comportement mécanique des MXenes [65].



Références

- [1] K. S. NOVOSELOV et al. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». In : *Science* 306.5696 (oct. 2004), p. 666-669. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>.
- [2] Georgia TSOUKLERI et al. « Subjecting a graphene monolayer to tension and compression ». In : *small* 5.21 (2009), p. 2397-2402.
- [3] Eric POP, Vikas VARSHNEY et Ajit K ROY. « Thermal properties of graphene : Fundamentals and applications ». In : *MRS bulletin* 37.12 (2012), p. 1273-1281.
- [4] J. GÜTTINGER et al. « Transport through graphene quantum dots ». In : *Reports on Progress in Physics* 75.12 (déc. 2012), p. 126502. ISSN : 0034-4885. DOI : [10.1088/0034-4885/75/12/126502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/12/126502). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/75/12/126502>.
- [5] K. S. NOVOSELOV et al. « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene ». In : *Nature* 438.7065 (2005), p. 197-200. ISSN : 00280836. DOI : [10.1038/nature04233](https://doi.org/10.1038/nature04233).
- [6] Li SONG et al. « Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers ». In : *Nano Letters* 10.8 (août 2010), p. 3209-3215. ISSN : 1530-6984. DOI : [10.1021/nl1022139](https://doi.org/10.1021/nl1022139). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1022139>.
- [7] Joshua D. CALDWELL et al. « Photonics with hexagonal boron nitride ». In : *Nature Reviews Materials* 4.8 (août 2019), p. 552-567. ISSN : 2058-8437. DOI : [10.1038/s41578-019-0124-1](https://doi.org/10.1038/s41578-019-0124-1). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/s41578-019-0124-1><http://www.nature.com/articles/s41578-019-0124-1>.
- [8] Patrick VOGT et al. « Silicene : Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon ». In : *Physical Review Letters* 108.15 (avr. 2012), p. 155501. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.108.155501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.155501>.



- [9] Gian G. GUZMÁN-VERRI et L. C. LEW YAN VOON. « Electronic structure of silicon-based nanostructures ». In : *Physical Review B* 76.7 (août 2007), p. 075131. ISSN : 1098-0121. DOI : [10.1103/PhysRevB.76.075131](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075131). arXiv : [1107.0075](https://arxiv.org/abs/1107.0075). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.075131>.
- [10] M. E. DÁVILA et al. « Germanene : a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene ». In : *New Journal of Physics* 16.9 (sept. 2014), p. 095002. ISSN : 1367-2630. DOI : [10.1088/1367-2630/16/9/095002](https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/16/9/095002>.
- [11] Linfei LI et al. « Buckled Germanene Formation on Pt(III) ». In : *Advanced Materials* 26.28 (juill. 2014), p. 4820-4824. ISSN : 09359648. DOI : [10.1002/adma.201400909](https://doi.org/10.1002/adma.201400909). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201400909>.
- [12] Likai LI et al. « Black phosphorus field-effect transistors ». In : *Nature Nanotechnology* 9.5 (mai 2014), p. 372-377. ISSN : 1748-3387. DOI : [10.1038/nnano.2014.35](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.35> <https://www.nature.com/articles/nnano.2014.35>.
- [13] Sajedeh MANZELI et al. « 2D transition metal dichalcogenides ». In : *Nature Reviews Materials* 2 (2017). ISSN : 20588437. DOI : [10.1038/natrevmats.2017.33](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33).
- [14] Andrea SPLENDIANI et al. « Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂ ». In : *Nano Letters* 10.4 (avr. 2010), p. 1271-1275. ISSN : 1530-6984. DOI : [10.1021/nl903868w](https://doi.org/10.1021/nl903868w). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl903868w>.
- [15] Kashif RASOOL et al. « Antibacterial Activity of Ti₃C₂T_x MXene ». In : *ACS Nano* 10.3 (2016), p. 3674-3684. ISSN : 1936086X. DOI : [10.1021/acs.nano.6b00181](https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b00181).
- [16] Jin-Cheng LEI, Xu ZHANG et Zhen ZHOU. « Recent advances in MXene : Preparation, properties, and applications ». In : *Frontiers of Physics* 10.3 (juin 2015), p. 276-286. ISSN : 2095-0462. DOI : [10.1007/s11467-015-0493-x](https://doi.org/10.1007/s11467-015-0493-x). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11467-015-0493-x>.
- [17] Nengjie HUO, Yujue YANG et Jingbo LI. « Optoelectronics based on 2D TMDs and heterostructures ». In : *Journal of Semiconductors* 38.3 (mars 2017), p. 031002. ISSN : 1674-4926. DOI : [10.1088/1674-4926/38/3/031002](https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/3/031002).



- 4926/38/3/031002. URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-4926/38/3/031002>.
- [18] Tianchao NIU et Ang LI. « From two-dimensional materials to heterostructures ». In : *Progress in Surface Science* 90.1 (fév. 2015), p. 21-45. ISSN : 00796816. DOI : [10.1016/j.progsurf.2014.11.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.11.001). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.11.001%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079681614000306>.
- [19] Xinyi CHIA et al. « Electrochemistry of Nanostructured Layered Transition-Metal Dichalcogenides ». In : *Chemical Reviews* 115.21 (nov. 2015), p. 11941-11966. ISSN : 0009-2665. DOI : [10.1021/acs.chemrev.5b00287](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00287). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00287>.
- [20] Heather M. HILL et al. « Band Alignment in MoS₂/WS₂ Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures Probed by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy ». In : *Nano Letters* 16.8 (août 2016), p. 4831-4837. ISSN : 1530-6984. DOI : [10.1021/acs.nanolett.6b01007](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01007). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.6b01007>.
- [21] Yanping LIU et al. « Valleytronics in transition metal dichalcogenides materials ». In : *Nano Research* 12.11 (2019), p. 2695-2711. ISSN : 19980000. DOI : [10.1007/s12274-019-2497-2](https://doi.org/10.1007/s12274-019-2497-2).
- [22] N. D. MERMIN et H. WAGNER. « Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models ». In : *Physical Review Letters* 17.22 (nov. 1966), p. 1133-1136. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.17.1133](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.
- [23] P. C. HOHENBERG. « Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions ». In : *Physical Review* 158.2 (juin 1967), p. 383-386. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.158.383](https://doi.org/10.1103/PhysRev.158.383). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.158.383>.
- [24] Bevin HUANG et al. « Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit ». In : *Nature* 546.7657 (juin 2017), p. 270-273. ISSN : 0028-0836. DOI : [10.1038/nature22391](https://doi.org/10.1038/nature22391). arXiv : [1703.05892](https://arxiv.org/abs/1703.05892). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nature22391%20http://www.nature.com/articles/nature22391>.



- [25] Ming-Wei LIN et al. « Ultrathin nanosheets of CrSiTe₃ : a semiconducting two-dimensional ferromagnetic material ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 4.2 (2016), p. 315-322. ISSN : 2050-7526. DOI : [10.1039/C5TC03463A](https://doi.org/10.1039/C5TC03463A). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC03463A%20http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC03463A>.
- [26] Manuel BONILLA et al. « Strong roomtemperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates ». In : *Nature Nanotechnology* 13.4 (2018), p. 289-293. ISSN : 17483395. DOI : [10.1038/s41565-018-0063-9](https://doi.org/10.1038/s41565-018-0063-9). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-018-0063-9>.
- [27] Bo LI et al. « Van der Waals epitaxial growth of air-stable CrSe₂ nanosheets with thickness-tunable magnetic order ». In : *Nature Materials* 20.6 (juin 2021), p. 818-825. ISSN : 1476-1122. DOI : [10.1038/s41563-021-00927-2](https://doi.org/10.1038/s41563-021-00927-2). URL : <https://www.nature.com/articles/s41563-021-00927-2>.
- [28] Lingjia MENG et al. « Anomalous thickness dependence of Curie temperature in air-stable two dimensional ferromagnetic 1T-CrTe₂ grown by chemical vapor deposition ». In : *Nature Communications* 12.1 (déc. 2021), p. 809. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-021-21072-z](https://doi.org/10.1038/s41467-021-21072-z). URL : <http://www.nature.com/articles/s41467-021-21072-z>.
- [29] Dante J. O'HARA et al. « Room Temperature Intrinsic Ferromagnetism in Epitaxial Manganese Selenide Films in the Monolayer Limit ». In : *Nano Letters* 18.5 (mai 2018), p. 3125-3131. ISSN : 1530-6984. DOI : [10.1021/acs.nanolett.8b00683](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00683). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b00683>.
- [30] Liang CAI et al. « Vacancy-Induced Ferromagnetism of MoS₂ Nanosheets ». In : *Journal of the American Chemical Society* 137.7 (fév. 2015), p. 2622-2627. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja5120908](https://doi.org/10.1021/ja5120908). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5120908>.
- [31] Ahmet AVSAR et al. « Defect induced, layer-modulated magnetism in ultrathin metallic PtSe₂ ». In : *Nature Nanotechnology* 14.7 (juill. 2019), p. 674-678. ISSN : 1748-3387. DOI : [10.1038/s41565-019-0467-1](https://doi.org/10.1038/s41565-019-0467-1). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0467-1%20http://www.nature.com/articles/s41565-019-0467-1>.



- [32] Fu ZHANG et al. « Monolayer Vanadium-Doped Tungsten Disulfide : A Room-Temperature Dilute Magnetic Semiconductor ». In : *Advanced Science* 7.24 (2020), p. 1-9. ISSN : 21983844. DOI : [10.1002/adv.202001174](https://doi.org/10.1002/adv.202001174). arXiv : [2005.01965](https://arxiv.org/abs/2005.01965).
- [33] Hongping LI et al. « Impurity-induced ferromagnetism and metallicity of WS₂ monolayer ». In : *Ceramics International* 42.2 (fév. 2016), p. 2364-2369. ISSN : 02728842. DOI : [10.1016/j.ceramint.2015.10.033](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.033). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.033%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215019112>.
- [34] Xu ZHAO et al. « Electronic and magnetic properties of X-doped (X = Ti, Zr, Hf) tungsten disulphide monolayer ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 654 (jan. 2016), p. 574-579. ISSN : 09258388. DOI : [10.1016/j.jallcom.2015.09.160](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.160). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815311361>.
- [35] Bo LI et al. « A two-dimensional Fe-doped SnS₂ magnetic semiconductor ». In : *Nature Communications* 8.1 (déc. 2017), p. 1958. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-017-02077-z](https://doi.org/10.1038/s41467-017-02077-z). URL : <http://www.nature.com/articles/s41467-017-02077-z>.
- [36] Li YANG et al. « Ta Doping Enhanced Room-Temperature Ferromagnetism in 2D Semiconducting MoTe₂ Nanosheets ». In : *Advanced Electronic Materials* 5.10 (oct. 2019), p. 1900552. ISSN : 2199-160X. DOI : [10.1002/aelm.201900552](https://doi.org/10.1002/aelm.201900552). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201900552>.
- [37] Michael NAGUIB et al. « 25th Anniversary Article : MXenes : A New Family of Two-Dimensional Materials ». In : *Advanced Materials* 26.7 (fév. 2014), p. 992-1005. ISSN : 09359648. DOI : [10.1002/adma.201304138](https://doi.org/10.1002/adma.201304138). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201304138>.
- [38] Babak ANASORI, Maria R. LUKATSKAYA et Yury GOGOTSI. « 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage ». In : *Nature Reviews Materials* 2.2 (fév. 2017), p. 16098. ISSN : 2058-8437. DOI : [10.1038/natrevmats.2016.98](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98). URL : <http://www.nature.com/articles/natrevmats201698>.
- [39] Nathan C. FREY et al. « Prediction of Synthesis of 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) and Their Precursors with Positive and Unlabeled Machine Learning ». In : *ACS Nano* 13.3 (mars 2019), p. 3031-3041.



ISSN : 1936-0851. DOI : [10.1021/acsnano.8b08014](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08014). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.8b08014>.

- [40] Johanna ROSEN et al. « In- and Out-of-Plane Ordered MAX Phases and Their MXene Derivatives ». In : *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes)*. Cham : Springer International Publishing, 2019, p. 37-52. ISBN : 9783030190262. DOI : [10.1007/978-3-030-19026-2_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2_3). URL : http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-19026-2_3.
- [41] Armin VAHIDMOHAMMADI, Johanna ROSEN et Yury GOGOTSI. « The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) ». In : *Science (New York, N.Y.)* 372.6547 (2021). ISSN : 10959203. DOI : [10.1126/science.abf1581](https://doi.org/10.1126/science.abf1581).
- [42] Weichen HONG et al. « Double transition-metal MXenes : Atomistic design of two-dimensional carbides and nitrides ». In : *MRS Bulletin* 45.10 (oct. 2020), p. 850-861. ISSN : 0883-7694. DOI : [10.1557/mrs.2020.251](https://doi.org/10.1557/mrs.2020.251). URL : <http://link.springer.com/10.1557/mrs.2020.251>.
- [43] Quanzheng TAO et al. « Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering ». In : *Nature Communications* 8.1 (avr. 2017), p. 14949. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/ncomms14949](https://doi.org/10.1038/ncomms14949). URL : <http://www.nature.com/articles/ncomms14949>.
- [44] Babak ANASORI et al. « Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes) ». In : *ACS Nano* 9.10 (oct. 2015), p. 9507-9516. ISSN : 1936-0851. DOI : [10.1021/acsnano.5b03591](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03591). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b03591>.
- [45] Kanit HANTANASIRISAKUL et Yury GOGOTSI. « Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes) ». In : *Advanced Materials* 30.52 (2018), p. 1-30. ISSN : 15214095. DOI : [10.1002/adma.201804779](https://doi.org/10.1002/adma.201804779).
- [46] Mohammad KHAZAEI et al. « Electronic properties and applications of MXenes : a theoretical review ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 5.10 (2017), p. 2488-2503. ISSN : 20507526. DOI : [10.1039/c7tc00140a](https://doi.org/10.1039/c7tc00140a). arXiv : [1702.07442](https://arxiv.org/abs/1702.07442).



- [47] Babak ANASORI et al. « Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers ». In : *Nanoscale Horizons* 1.3 (2016), p. 227-234. ISSN : 2055-6756. DOI : [10.1039/C5NH00125K](https://doi.org/10.1039/C5NH00125K). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C5NH00125K%20http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NH00125K>.
- [48] Nuala M. CAFFREY. « Effect of mixed surface terminations on the structural and electrochemical properties of two-dimensional $Ti_3C_2T_2$ and V_2CT_2 MXenes multilayers ». In : *Nanoscale* 10.28 (2018), p. 13520-13530. ISSN : 2040-3364. DOI : [10.1039/C8NR03221A](https://doi.org/10.1039/C8NR03221A). arXiv : [1807.01596](https://arxiv.org/abs/1807.01596). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NR03221A>.
- [49] Youngbin LEE, Sung Beom CHO et Yong Chae CHUNG. « Tunable indirect to direct band gap transition of monolayer Sc_2CO_2 by the strain effect ». In : *ACS Applied Materials and Interfaces* 6.16 (2014), p. 14724-14728. ISSN : 19448252. DOI : [10.1021/am504233d](https://doi.org/10.1021/am504233d).
- [50] Longhua LI. « Effects of the interlayer interaction and electric field on the band gap of polar bilayers : A case study of Sc_2CO_2 ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 120.43 (2016), p. 24857-24865. ISSN : 19327455. DOI : [10.1021/acs.jpcc.6b08300](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08300).
- [51] Zhonglu GUO et al. « Flexible two-dimensional $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2$ and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.23 (2015), p. 15348-15354. ISSN : 1463-9076. DOI : [10.1039/C5CP00775E](https://doi.org/10.1039/C5CP00775E). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP00775E>.
- [52] Murat KURTOGLU et al. « First principles study of two-dimensional early transition metal carbides ». In : *MRS Communications* 2.4 (déc. 2012), p. 133-137. ISSN : 2159-6859. DOI : [10.1557/mrc.2012.25](https://doi.org/10.1557/mrc.2012.25). URL : <http://link.springer.com/10.1557/mrc.2012.25>.
- [53] Yongfan ZHANG et al. « A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition-metal carbides ». In : *Solid State Communications* 121.8 (mars 2002), p. 411-416. ISSN : 00381098. DOI : [10.1016/S0038-1098\(02\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00034-0). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109802000340>.
- [54] J. HÄGLUND et al. « Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides ». In : *Physical Review B* 48.16 (oct. 1993), p. 11685-11691. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.48.11685](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11685). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.11685>.



- [55] Gennady L. GUTSEV, Lester ANDREWS et Charles W. BAUSCHLICHER, JR.. « Similarities and differences in the structure of 3d-metal monocarbides and monoxides ». In : *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 109.6 (juill. 2003), p. 298-308. ISSN : 1432-881X. DOI : [10.1007/s00214-003-0428-4](https://doi.org/10.1007/s00214-003-0428-4). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s00214-003-0428-4>.
- [56] Alexey LIPATOV et al. « Elastic properties of 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene monolayers and bilayers ». In : *Science Advances* 4.6 (juin 2018), p. 1-8. ISSN : 2375-2548. DOI : [10.1126/sciadv.aat0491](https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0491). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.aat0491>.
- [57] Alexey LIPATOV et al. « Electrical and Elastic Properties of Individual Single-Layer $Nb_4C_3T_x$ MXene Flakes ». In : *Advanced Electronic Materials* 6.4 (avr. 2020), p. 1901382. ISSN : 2199-160X. DOI : [10.1002/aelm.201901382](https://doi.org/10.1002/aelm.201901382). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.aat0491%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201901382>.
- [58] Yu-Chang LU et al. « First-principles study on the mechanical properties of M_2CT_2 ($M = Ti, Zr, Hf$; $T = O, F, OH$) MXenes ». In : *Nuclear Science and Techniques* 30.11 (nov. 2019), p. 172. ISSN : 1001-8042. DOI : [10.1007/s41365-019-0688-x](https://doi.org/10.1007/s41365-019-0688-x). URL : <https://doi.org/10.1007/s41365-019-0688-x> <http://link.springer.com/10.1007/s41365-019-0688-x>.
- [59] Wei JIN, Shiyun WU et Zhiguo WANG. « Structural, electronic and mechanical properties of two-dimensional Janus transition metal carbides and nitrides ». In : *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 103 (2018), p. 307-313. ISSN : 13869477. DOI : [10.1016/j.physe.2018.06.024](https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.06.024). URL : <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.06.024>.
- [60] Tao HU et al. « Quantifying the rigidity of 2D carbides (MXenes) ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.4 (2020), p. 2115-2121. ISSN : 1463-9076. DOI : [10.1039/C9CP05412J](https://doi.org/10.1039/C9CP05412J). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9CP05412J>.
- [61] Klaus A. MOLTVED et Kasper P. KEPP. « The Chemical Bond between Transition Metals and Oxygen : Electronegativity, d-Orbital Effects, and Oxophilicity as Descriptors of Metal–Oxygen Interactions ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 123.30 (août 2019), p. 18432-18444. ISSN : 1932-7447. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b04317](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04317). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b04317>.



- [62] Per E.M. SIEGBAHN. « A comparison of the bonding in the second-row transition-metal oxides and carbenes ». In : *Chemical Physics Letters* 201.1-4 (jan. 1993), p. 15-23. ISSN : 00092614. DOI : [10 . 1016 / 0009 - 2614 \(93\) 85026 - K](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85026-K). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000926149385026K>.
- [63] Sunil D. WIJESEKERA et Roald HOFFMANN. « Transition metal carbides. A comparison of bonding in extended and molecular interstitial carbides ». In : *Organometallics* 3.7 (juill. 1984), p. 949-961. ISSN : 0276-7333. DOI : [10 . 1021 / om00085a001](https://doi.org/10.1021/om00085a001). URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00085a001>.
- [64] Per E M SIEGBAHN. « The bonding in second row transition metal dihydrides, difluorides and dichlorides ». In : *Theoretica Chimica Acta* 87.6 (fév. 1994), p. 441-452. ISSN : 0040-5744. DOI : [10 . 1007 / BF01127807](https://doi.org/10.1007/BF01127807). URL : <http://link.springer.com/10.1007/BF01127807>.
- [65] Brian C. WYATT, Andreas ROSENKRANZ et Babak ANASORI. « 2D MXenes : Tunable Mechanical and Tribological Properties ». In : *Advanced Materials* 33.17 (avr. 2021), p. 2007973. ISSN : 0935-9648. DOI : [10 . 1002 / adma . 202007973](https://doi.org/10.1002/adma.202007973). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202007973>.

Contexte théorique et méthodologie

Les calculs effectués sur les matériaux 2D ont été obtenus à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), dans le contexte de la méthode des ondes planes PW (Plane Waves), en utilisant le pseudopotentiel (PP). Dans ce chapitre, une brève introduction à la DFT et aux différents niveaux d'approximations seront présentés et les PW et PP seront décrites. Des dérivations et des références aux calculs sous-jacents seront fournies au besoin.

2.1 Calculs de premier principe

2.1.1 Équation de Schrödinger du système à plusieurs corps

Pour un système à plusieurs électrons et ions, l'équation de Schrödinger a la forme :

$$\hat{H}\Psi_{tot}(R_i, r_j, \sigma_j) = E\Psi_{tot}(R_i, r_j, \sigma_j) \quad (2.1)$$

La fonction d'onde Ψ_{tot} pour un système contenant N-électrons et K-ions est une fonction des coordonnées spatiales et des spins des électrons ($r_j, \sigma_j, j = 1, \dots, N$) et des coordonnées spatiales des noyaux ($R_i, i = 1, \dots, K$). L'Hamiltonien \hat{H} décrit toutes les interactions possibles entre les électrons et les noyaux et peut être



écrit selon la forme suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_{j \neq j'}^{N,N} \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_j - r_{j'}} \\ & + \sum_{i \neq i'}^{K,K} \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_{i'} e^2}{R_i - R_{i'}} - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e^2}{R_i - r_j} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Où m_j, r_j, M_i et R_i sont les masses et les positions du j -ème électron et i -ème noyau, respectivement. ∇_i^2 et ∇_j^2 sont les opérateurs Laplacien, Z_i et $Z_{i'}$ sont les charges des noyaux, \hbar est la constante de Planck réduite, e est la charge de l'électron. Le premier et le deuxième terme représentent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement et le troisième et le quatrième terme représentent la répulsion coulombienne électron-électron et noyau-noyau, respectivement. L'équation 2.2 est très compliquée, comme mentionné précédemment, il n'est possible de la résoudre correctement que pour des systèmes simples. Pour les systèmes plus compliqués, des approximations doivent être utilisées. La première approximation, appelée approximation de Born-Oppenheimer [1], consiste à négliger le mouvement des noyaux qui sont très lourds par rapport aux électrons, donc très lents. Ainsi, on peut considérer que les électrons réagissent immédiatement au mouvement des noyaux. L'application de l'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer l'équation 2.2 en deux parties :

$$\hat{H}_e = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_{j \neq j'}^{N,N'} \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_j - r_{j'}} - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e^2}{R_i - r_j} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_n = - \sum_{i=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq i'}^{K,K'} \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_{i'} e^2}{R_i - R_{i'}} \quad (2.4)$$

Où \hat{H}_e est l'Hamiltonien des électrons pour une configuration ionique fixe donnée, et \hat{H}_n est l'Hamiltonien correspondant aux noyaux. Le premier terme de l'équation 2.4 est négligeable à cause de la grande différence entre la masse des électrons et des noyaux et de même le second terme est considéré comme constant pour une configuration ionique fixe. En utilisant la même approche la fonction d'onde, peut être écrite comme le produit entre la fonction d'onde des électrons et la fonction d'onde nucléaire, soit :

$$\Psi_{tot}(R_1, \dots, R_K, r_1, \dots, r_N) = \Phi_e(R_1, \dots, R_K; r_1, \dots, r_N) \chi_n(R_1, \dots, R_K) \quad (2.5)$$

Où Φ_e est la fonction d'onde électronique, χ_n est la fonction d'onde nucléaire, où les coordonnées nucléaires sont traitées comme des paramètres. Donc, en utilisant l'approximation de Born–Oppenheimer, l'équation 2.2 peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H}_e \Phi_e(R_1, \dots, R_K; r_1, \dots, r_N) = E^e \Phi_e(R_1, \dots, R_K; r_1, \dots, r_N) \quad (2.6)$$

Où \hat{H}_e prend la forme de l'équation 2.3. L'équation 2.6 est une équation d'un seul électron qui se déplace dans un champ de potentiel moyen créé par tous les électrons.

L'approximation de Hartree-Fock (HF)[2] suppose que la fonction d'onde totale est un déterminant des fonctions d'onde à un seul électron, soit :

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Phi_1(1)\Phi_2(2) \dots \Phi_N(N)) \quad (2.7)$$

Le problème avec cette hypothèse est que la fonction d'onde générale à plusieurs électrons ne peut pas être exprimée comme un seul déterminant. En conséquence, la méthode de Hartree-Fock n'intègre pas entièrement la corrélation électronique et les énergies résultantes ont tendance à être trop élevées.

La recherche pour développer une méthode pratique pour résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons conduit à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans laquelle l'énergie de l'état fondamentale est dépendante de la densité des électrons $n(r)$.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basées sur les travaux de P. Hohenberg et W. Kohn on 1964 [3] qui considèrent que l'énergie totale E est une fonction de la densité des électrons $n(r)$. Cependant les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne fournissent pas de prescriptions pour calculer la densité de l'état fondamental $n_0(r)$ d'un système dans la pratique, alors une approche, pratique pour obtenir la densité de l'état fondamental, a été réalisée par un schéma réalisé par Kohn et Sham en 1965[4]. La plupart des résultats obtenus par la DFT donnent des résultats qui coïncident bien avec les résultats expérimentaux avec un coût de calcul très réduit par rapport aux autres méthodes traditionnelles basées sur la fonction d'onde. C'est pourquoi la DFT est largement utilisée dans de différents domaines. La densité d'électrons peut s'écrire on



fonction des fonctions d'onde comme :

$$n(r) = N \int \cdots \int \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)^2 dX_1, dX_2, \dots, dX_N \quad (2.8)$$

$n(r)$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons, et $X_i = \{r_i, \sigma_i\}$ est une fonction des coordonnées spatiales et du spin de l'électron i .

2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le principe variationnel de la densité, dérivé du principe variationnel de la fonction d'onde, fournit une base solide pour la DFT. Hohenberg et Kohn l'ont présenté à l'origine, puis Kohn et Sham l'ont développé en un schéma de calcul pratique. On peut énoncer les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn comme suit :

Théorème 1 (Hohenberg-Kohn I). *Soit $n_0(r)$ la densité de l'état fondamental, éventuellement dégénérée, pour un système à N électrons. Alors $n_0(r)$ détermine non seulement le nombre d'électrons,*

$$N = \int dr n(r), \quad (2.9)$$

mais aussi le potentiel externe $v_{ext}(r)$ et donc l'hamiltonien \hat{H} et donc tout ce qui concerne ce système (par exemple, les fonctions d'onde à l'état fondamental et à l'état excité).

Théorème 2 (Hohenberg-Kohn II). *Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[n]$, telle que pour toute densité N -représentable (c'est-à-dire toute densité qui provient d'une fonction d'onde pour un système à N électrons) $n(r)$, ce qui donne un nombre donné d'électrons N , la fonctionnelle énergétique est :*

$$E[n] = F[n] + \int dr n(r) v_{ext}(r) \geq E_0. \quad (2.10)$$

L'égalité est vérifiée lorsque la densité $n(r)$ est la densité de l'état fondamental, éventuellement dégénérée, pour le potentiel externe $v_{ext}(r)$.

La fonctionnelle $F[n]$ est exprimée par la formule suivante :

$$F[n] = T[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'} dr dr' + E_{xc}[n] \quad (2.11)$$



Où $T[n]$ est l'énergie cinétique sans interaction, le second terme est l'énergie électrostatique classique de la distribution de charges $n(r)$, et $E_{xc}[n]$ est l'énergie dite d'échange-corrélation, inconnue dans le cas général.

2.2.2 Équations de Kohn-Sham

Les théorèmes d'Hohenberg-Kohn fournissent la base théorique pour la construction d'un schéma efficace à une seule particule qui permet le calcul de la densité et de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. Les équations qui en résultent, dites de Kohn-Sham, sont au cœur de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité. À partir de l'équation 2.11, et de la supposition que $n(r)$ varie lentement, l'énergie d'échange et de corrélation, $E_{xc}[n]$ peut être écrite comme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (2.12)$$

Où $\epsilon_{xc}(n(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène. En outre, on suppose que la densité $n(r)$ s'annule quand r tend vers l'infini et la charge est conservée dans l'espace :

$$n(r \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \delta n(r) dr = 0 \quad (2.13)$$

Comme la densité est celle de l'état fondamental, elle minimise la fonctionnelle de l'énergie énoncée dans l'équation 2.10 et on obtient :

$$\delta E = 0 \int \delta n(r) \left(\frac{\delta T[n]}{\delta n} + v_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{r-r'} dr' + \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn} \right) dr = 0 \quad (2.14)$$

De gauche à droite, on a l'énergie cinétique du système sans interaction, le potentiel externe, le potentiel due à l'interaction coulombienne, et enfin le potentiel d'échange et de corrélation v_{xc} . L'idée principale de l'approche de Kohn-Sham est qu'un système auxiliaire sans interaction peut être construit pour remplacer le système à plusieurs corps en interaction. Le système auxiliaire a la même densité de l'état fondamental que le système d'origine, mais la complexité des équations du système d'origine est considérablement réduite dans les équations du système sans interaction. On trouve la densité et l'énergie de l'état fondamental pour le système d'origine en résolvant les

équations de Kohn-Sham pour le système sans interaction,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff} \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.15)$$

$$v_{eff} = v_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{r-r'} dr' + \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (2.16)$$

La résolution de l'équation 2.15 donne les fonctions d'onde $\psi_i(r)$. Une fois les fonctions d'onde sont calculées, la densité électronique est définie par :

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

Où N est le nombre total d'électrons dans le système. Cette somme est appliquée aux N états $\psi_i(r)$ de plus basse énergie.

Notez que le v_{eff} dépend explicitement de la densité électronique $n(r)$ à travers l'équation 2.15. Ces équations doivent donc être résolues de manière auto-cohérente. La méthode générale consiste à commencer par supposer la densité électronique initiale, en construisant le v_{eff} à partir de l'équation 2.16, puis obtenir les orbitales d'électrons de Kohn-Sham. Sur la base de ces orbitales d'électrons, une nouvelle densité $n'(r)$ est obtenue à partir de l'équation 2.17 et le processus est répété itérativement jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit atteinte. Enfin, l'énergie électronique totale de l'état fondamental sera calculée à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Si tous les termes de la fonctionnelle de l'énergie sont connus, nous serions en mesure de prédire l'énergie et la densité totales et réelles de l'état fondamental. Malheureusement, $\epsilon_{xc}(n)$ est le seul terme inconnu et qui a besoin d'être approximé pour résoudre le problème.

2.2.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Il y a quelques problèmes avec l'utilisation des calculs de la DFT dans la pratique, c'est-à-dire qu'il est probablement impossible et extrêmement difficile d'actualiser la forme précise de $\epsilon_{xc}(n)$. Nous devrions donc appliquer une sorte d'approximations pour $\epsilon_{xc}(n)$ pour résoudre ce problème. Il existe une liste presque interminable de fonctionnelles approchées avec divers degrés de complexité depuis l'invention de la DFT. Perdew [5, 6] a récemment suggéré "l'échelle de Jacob", qui est représentée sur la figure 2.1, pour illustrer les diverses et différentes fonctionnelles $\epsilon_{xc}(n)$.

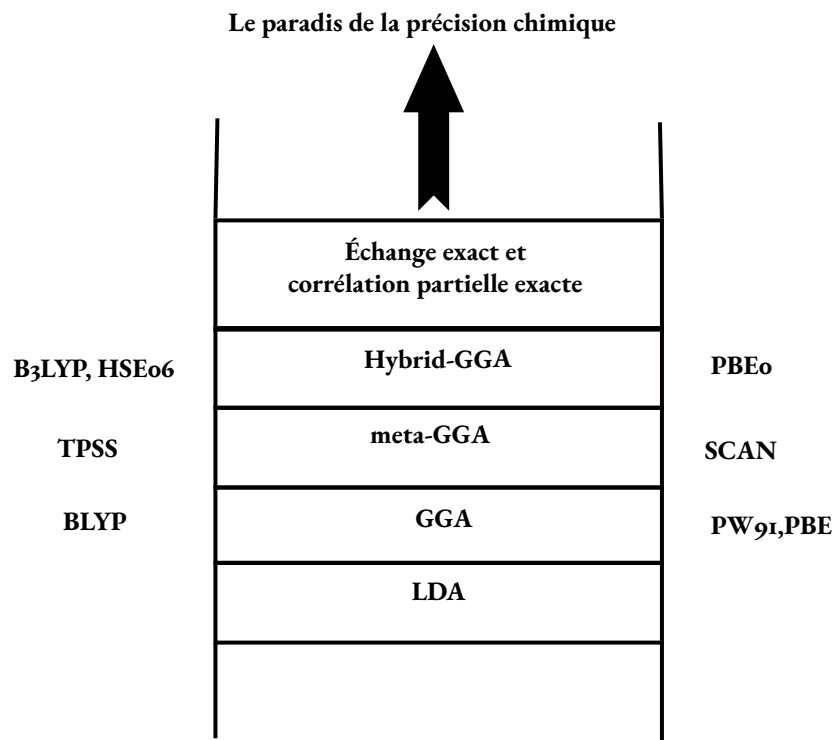


FIGURE 2.1 – Échelle de Jacob, proposé par J.P Perdew, de différentes fonctionnelles d'échange-corrélation [7].

Sur cette échelle, les fonctionnelles varient de la très simple (LDA) à la très complexe (HSE), de telle sorte que chaque étape représente une approximation différente de toutes les autres approximations qui devraient récupérer des résultats de l'étape inférieure dans les limites appropriées, en ajoutant plus de capacités. Les quatre premières marches de l'échelle de Jacob seront brièvement discutées. Nous expliquerons également certains types de fonctionnelles d'échange-corrélation les plus utilisées (LDA, GGA), qui ont été mises à profit dans cette thèse.

2.2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est la forme la plus simple de la fonctionnelle d'échange-corrélation, et c'est le premier échelon de l'échelle de Jacob. À ce niveau de la théorie, on suppose que la densité d'énergie d'échange-corrélation est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène, et la fonctionnelle d'échange-corrélation ne dépend que de la densité à la coordonnée où la fonctionnelle est évaluée. Cette approximation est valable pour tous les types de systèmes de matière condensée où $n(r)$ varie lentement. Ainsi, l'énergie totale de

corrélation et d'échange du système peut être exprimée comme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (2.18)$$

Où l'énergie d'échange-corrélation, par particule interagissant uniformément, est désignée par le symbole $\epsilon_{xc}(n(r))$.

La formulation analytique de l'énergie d'échange peut s'exprimer indépendamment en pratique, et mathématiquement, on a :

$$E_{xc}^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.19)$$

Le calcul par LDA convient très bien aux systèmes non magnétiques et les métaux à électron libre, cependant, il existe de nombreuses caractéristiques que la LDA ne parvient pas à décrire; les constantes de réseau étant généralement trop petites, jusqu'à 5% plus petites que celles de l'expérience, et les énergies de cohésion (ou énergies d'atomisation dans les molécules) qui sont très imprécises, généralement de 20 % à 30 % [8-10], cela est dû à l'absence d'interactions vdW à longue portée et de liaisons hydrogène dans cette approximation.

En tenant compte du spin de l'électron dans l'équation de la fonctionnelle, l'approximation LDA peut être exprimée plus généralement, ce qui fait appel à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). L'équation mathématique qui représente cette LSDA peut être écrite comme :

$$E_{xc}^{LSDA} = \int n(r) \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)) dr \quad (2.20)$$

Où $n_{\uparrow}(r)$ est la densité des électrons de spin-up, et $n_{\downarrow}(r)$ est la densité des électrons de spin-down. $\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r))$ est l'énergie par particule d'un gaz d'électrons homogène avec la densité totale $n = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)$ [11]. L'approximation LSDA est valide pour les systèmes où les densités de spin varient lentement.

2.2.3.2 Approximation du gradient généralisée (GGA)

Pour améliorer les résultats de la LDA, nous devons utiliser à la fois la densité électronique $n(r)$ et son gradient $\nabla n(r)$ sur chaque site, c'est pourquoi on parle de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La GGA est le deuxième échelon de l'échelle de Jacob, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être exprimée mathématiquement comme :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n) dr \quad (2.21)$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} est souvent appelée fonctionnelle "semi-locale" en raison de sa dépendance de $\nabla n(r)$. la GGA peut donner de meilleurs résultats que la LDA pour plusieurs propriétés structurales et électroniques d'un système de matière condensée, tels que la longueur de la liaison et l'état des énergies les plus basses des atomes, des molécules et de la structure cristalline. La GGA produit de bons résultats, en particulier pour les systèmes liés par des liaisons covalentes, ioniques et de type van-der-Walls [12]. La fonctionnelle GGA a subi une paramétrisation extensive, qui a été testée sur une variété de matériaux. Celles développées par Perdew et Wang (PW91) [13] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [14, 15] sont les plus souvent utilisées.

2.2.3.3 Méta-GGA

Dans les calculs, toutes les fonctionnelles semi-locales sont efficaces. Parmi celles-ci figurent les approximations de gradient méta-généralisées (méta-GGA), qui peuvent atteindre une précision simultanée élevée pour les atomes, les molécules, les solides et les surfaces à l'équilibre. L'étape la plus élevée sur l'échelle de Jacob du niveau semilocal de la DFT est la méta-GGA, qui intègre la densité d'énergie cinétique comme entrée en plus de la densité électronique et son gradient [16-18]. La forme indépendante du spin de cette fonctionnelle est donc :

$$E_{xc}^{meta-GGA} = \int n(r) \epsilon_{xc}^{meta-GGA}(n, \nabla n, \tau(n)) dr \quad (2.22)$$

Où $\tau(n)$ est la densité de l'énergie cinétique sans interaction, définie comme :

$$\tau(n) = \frac{1}{2} \sum_i |\phi_i(n)|^2 \quad (2.23)$$

2.2.3.4 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles de quatrième génération, souvent appelées «fonctionnelles hybrides», représentent une combinaison d'une GGA standard avec une partie d'échange exact calculée à partir de la fonctionnelle Hartree-Fock. L'idée centrale de la fonctionnelle hybride est simple et fondée sur une formule "ab-initio" précise pour l'énergie d'échange-corrélation de la DFT. La fonctionnelle hybride blindée de Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [19] a été proposée pour étendre les succès des fonctionnelles hybrides à l'état solide. Cette dernière peut être



décrite par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{HSE} = \beta E_x^{HF,cp}(\omega) + (1 - \beta) E_x^{PBE,cp}(\omega) + E_x^{PBE,lp}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.24)$$

Où β est le paramètre de mélange et ω est le paramètre de contrôle de blindage coulombien qui définit les parties à courte portée, cp, et à longue portée, lp. Le terme d'échange PBE est divisé en une partie à courte portée (cp) et une partie à longue portée (lp). Ensuite, 25% de la partie à courte portée est remplacée par un terme Hartree-Fock à courte portée. Les valeurs $\beta = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0, 2$ sont généralement utilisées dans la fonctionnelle HSE06 qui s'avère donner des bandes interdites et des constantes de réseau précises[20-22].

2.3 Ensembles de base

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger électronique, des ensembles de base sont toujours nécessaires. De nos jours, pratiquement toutes les techniques de détermination d'une structure électronique reposent sur l'expansion de la fonction d'onde inconnue en termes d'un ensemble de fonctions de base. Il est théoriquement possible d'utiliser n'importe quel type de fonctions de base, y compris les orbitales polynomiales, exponentielles, de type Slater, les orbitales atomiques numériques, les gaussiennes, les ondes planes, etc. Tous ensemble complet de fonctions de base peut être utilisé pour représenter les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i . Cependant, dans notre cas, nous utilisons des ondes planes comme ensemble de base pour notre calcul, tel qu'implémenté dans le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)[23].

2.3.1 Base des ondes planes

Pour une structure cristalline avec des conditions aux limites périodiques $U(r + R) = U(r)$, où $U(r)$ est un potentiel périodique et R est le vecteur de translation du réseau de Bravais, la théorie de Bloch peut être appliquée. Ainsi, la fonction d'onde de la structure cristalline peut être exprimée en termes de vecteurs de réseau réciproque du réseau de Bravais [24]. L'ensemble de bases des ondes planes est largement utilisé en physique du solide, et les vecteurs de bases sont exprimés comme onde plane :

$$\phi_i(r) = u_i(r) e^{i(k \cdot r)}, \quad (2.25)$$

l'équation 2.25 représente la fonction de Bloch qui est le produit d'une onde plane $e^{i(k \cdot r)}$ et d'une fonction périodique, $u_i(r)$, qui a la même périodicité que $U(r)$, c'est-à-dire $u(r + R) = u(r)$. La fonction périodique $u_i(r)$ se développe maintenant avec une fonction d'onde plane dont les vecteurs d'onde sont les vecteurs de réseau réciproques G de la structure cristalline.

$$u_i(r) = \sum_G C_i e^{i(G \cdot r)}, \quad (2.26)$$

où C_i sont les coefficients d'expansion, G est le vecteur de réseau réciproque défini comme $G \cdot R = 2n\pi$, et R est le vecteur de réseau de translation de la structure cristalline.

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_i e^{i(k+G) \cdot r}, \quad (2.27)$$

Ω est le volume de la maille élémentaire dans l'espace réel. Le nombre d'ondes planes est spécifié en pratique par l'énergie cinétique de coupure E_{coup} , et seuls les vecteurs de réseau réciproques qui remplissent les critères suivants sont inclus dans l'expansion.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{coup} \quad (2.28)$$

2.4 Les pseudopotentiels et la méthode des ondes augmentées projetées

L'approximation pseudopotentiel consiste à remplacer le potentiel de tous les électrons par un potentiel effectif tels que les états de cœur sont éliminés et les électrons de valence sont décrits par des pseudo-fonctions d'onde avec beaucoup moins de nœuds comme illustré dans la figure 2.2. Le pseudopotentiel est conçu pour correspondre au potentiel réel en dehors d'un rayon de coupure spécifié r_c et défini une région $|r - R| < r_c$ centrée sur l'atome appelée sphère d'augmentation, où R est la position de l'atome. De même, chaque fonction de pseudo-onde doit correspondre à la fonction d'onde réelle appropriée. En pratique, un pseudopotentiel est généralement construit pour un atome isolé d'un élément, tout en étant utilisé dans des systèmes multi-éléments complexes. Ultrasoft [25] et l'onde augmentée projetée (PAW) [26] sont deux types de méthodes basées sur les pseudopotentiels les plus populaires utilisées dans les simulations de matériaux. Elles sont bien équilibrées entre

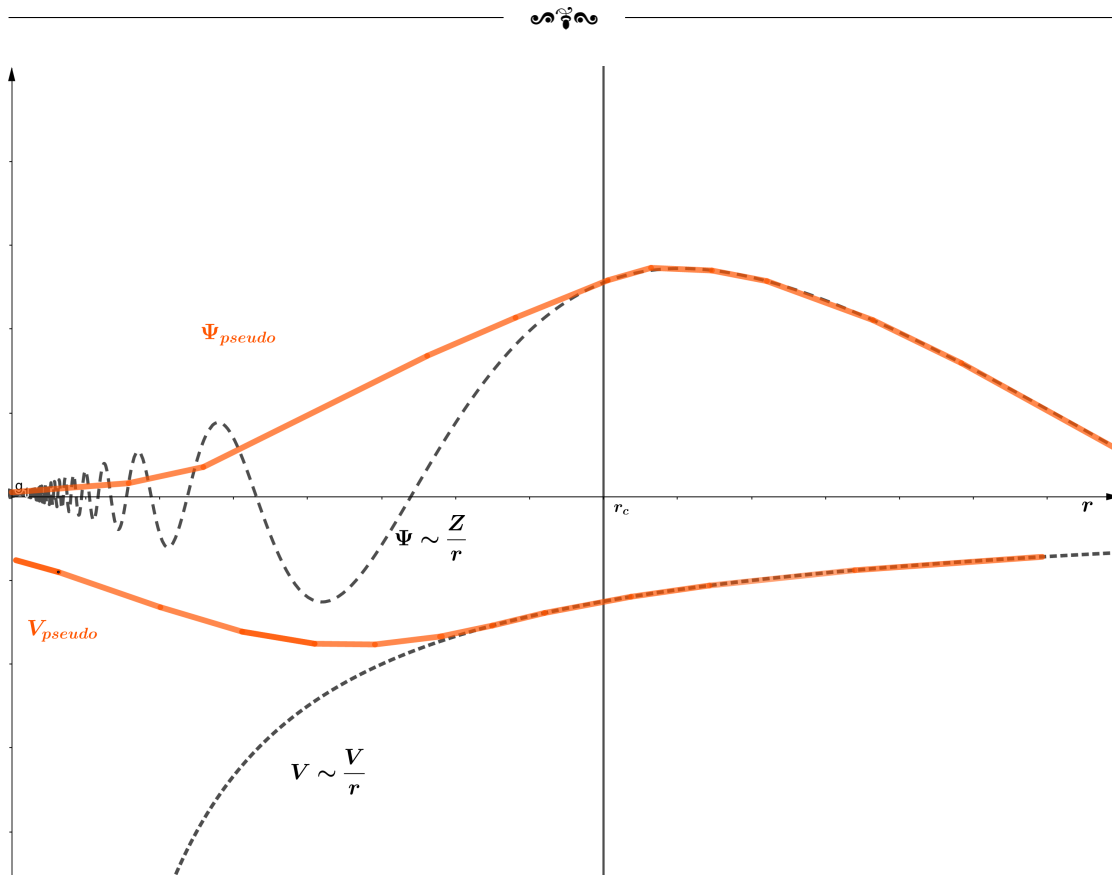


FIGURE 2.2 – Comparaison entre Les fonctions d'onde Ψ dans le potentiel réel du noyau et celles de son pseudopotential. La ligne pointillée indique le rayon de coupure r_c sur lequel coïncident les fonctions d'onde et potentiels réels de Coulomb également appelés potentiel de tous les électrons et pseudopotential (électron de valence).

précision et coût de calcul. Dans la méthode PAW, un opérateur de transformation linéaire \mathcal{T} peut transformer la fonction d'onde réelle $|\Psi_n\rangle$ dérivée via des techniques tous électrons en une fonction auxiliaire lisse $|\tilde{\Psi}_i\rangle$. Les ondes partielles $|\phi_i\rangle$ comprennent l'ensemble de bases dans lequel la fonction d'onde est développée, et elles peuvent également être reliées à des ondes partielles auxiliaires $|\tilde{\phi}_i\rangle$ et on écrit[27] :

$$|\phi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.29)$$



L'opérateur \mathcal{T} ne doit rien faire en dehors du rayon de coupure r_c , ainsi, la fonction d'onde partielle et sa contrepartie lisse doivent être identiques en dehors du rayon de coupure :

$$|\phi_i\rangle(r) = |\tilde{\phi}_i\rangle(r), \text{ pour } r > r_c \quad (2.30)$$

L'opérateur de transformation \mathcal{T} prend la forme suivante :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|, \quad (2.31)$$

où $\langle \tilde{p}_i|$ sont les fonctions de projecteur qui capturent la nature de la fonction d'onde réelle à l'intérieur de la région d'augmentation. Les fonctions auxiliaires lisses et les fonctions de projecteur peuvent maintenant être utilisées pour recréer les fonctions d'onde de tout électron :

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| |\tilde{\Psi}_i\rangle. \quad (2.32)$$

La technique PAW représente de véritables fonctions d'onde réelles avec des fonctions lisses plus faciles à construire et plus performantes que les fonctions d'ondes réelles. De plus, la précision des calculs est comparable à celle des calculs basés sur la fonction d'onde réelle.



Références

- [1] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484. ISSN : 00033804. DOI : [10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002).
- [2] ANDREW R. LEACH. *Molecular modelling : principles and applications*. T. 2. Jan. 2001, p. 199-200. ISBN : 9780582382107. URL : <https://www.pearson.com/us/higher-education/program/Leach-Molecular-Modelling-Principles-and-Applications-2nd-Edition/PGM251961.html?tab=order>.
- [3] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Physical Review* 136.3B (nov. 1964), B864-B871. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [4] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Physical Review* 140.4A (nov. 1965), A1133-A1138. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [5] John P. PERDEW. « Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 577. AIP, 2001, p. 1-20. ISBN : 0735400164. DOI : [10.1063/1.1390175](https://doi.org/10.1063/1.1390175). URL : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1390175>.
- [6] John P. PERDEW et al. « Prescription for the design and selection of density functional approximations : More constraint satisfaction with fewer fits ». In : *Journal of Chemical Physics* 123.6 (2005), p. 1-9. ISSN : 00219606. DOI : [10.1063/1.1904565](https://doi.org/10.1063/1.1904565).
- [7] John P PERDEW et Karla SCHMIDT. « Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 577. 1. American Institute of Physics. 2001, p. 1-20.
- [8] Ning ZHANG et al. « Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes : a comprehensive first principles study ». In : *2D Materials* 5.4 (juill. 2018), p. 045004. ISSN : 2053-1583. DOI : [10.1088/2053-1583/aacfb3](https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfb3). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aacfb3>.



- [9] Judith HARL, Laurids SCHIMKA et Georg KRESSE. « Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 81.11 (2010). ISSN : 10980121. DOI : [10.1103/PhysRevB.81.115126](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115126).
- [10] Gábor I. CSONKA et al. « Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 79.15 (2009), p. 1-32. ISSN : 10980121. DOI : [10.1103/PhysRevB.79.155107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155107).
- [11] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR. « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis ». In : *Canadian Journal of Physics* 58.8 (août 1980), p. 1200-1211. ISSN : 0008-4204. DOI : [10.1139/p80-159](https://doi.org/10.1139/p80-159). URL : <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/p80-159>.
- [12] Paul ZIESCHE, Stefan KURTH et John P. PERDEW. « Density functionals from LDA to GGA ». In : *Computational Materials Science* 11.2 (avr. 1998), p. 122-127. ISSN : 09270256. DOI : [10.1016/S0927-0256\(97\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00206-1).
- [13] John P. PERDEW et Wang YUE. « Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation ». In : *Physical Review B* 33.12 (juin 1986), p. 8800-8802. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.33.8800](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- [14] John P. PERDEW et al. « Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation ». In : *Physical Review B* 46.11 (sept. 1992), p. 6671-6687. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.46.6671](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [15] Perdew et AL.. « Generalized gradient approximation made simple ». In : *Physical Review Letters* 77.18 (1996), p. 3865-3868. ISSN : 10797114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [16] Pan HAO et al. « Performance of meta-GGA Functionals on General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions ». In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 9.1 (jan.



- 2013), p. 355-363. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/ct300868x](https://doi.org/10.1021/ct300868x). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ct300868x>.
- [17] Jianmin TAO et al. « Climbing the Density Functional Ladder : Non-Empirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids ». In : *Physical Review Letters* 91.14 (juin 2003). ISSN : 10797114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.146401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401). arXiv : 0306203 [cond-mat]. URL : <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0306203><http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- [18] John P. PERDEW et al. « Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry ». In : *Physical Review Letters* 103.2 (juill. 2009), p. 026403. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.103.026403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.026403). arXiv : 0906.5029. URL : <http://arxiv.org/abs/0906.5029><https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.026403>.
- [19] Benjamin G. JANESKO, Thomas M. HENDERSON et Gustavo E. SCUSERIA. « Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (3 2009), p. 443-454. DOI : [10.1039/B812838C](https://doi.org/10.1039/B812838C). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/B812838C>.
- [20] Jochen HEYD, Gustavo E. SCUSERIA et Matthias ERNZERHOF. « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential ». In : *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (mai 2003), p. 8207-8215. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1564060>.
- [21] Jochen HEYD, Gustavo E. SCUSERIA et Matthias ERNZERHOF. « Erratum : “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)] ». In : *The Journal of Chemical Physics* 124.21 (juin 2006), p. 219906. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.2204597](https://doi.org/10.1063/1.2204597). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2204597>.
- [22] Melissa J. LUCERO, Thomas M. HENDERSON et Gustavo E. SCUSERIA. « Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 24.14 (avr. 2012), p. 145504. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/24/14/145504](https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/14/145504). arXiv : 1111.4515. URL : <http://arxiv.org/abs/1111.4515>



[//dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/14/145504](https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/14/145504)<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/14/145504>.

- [23] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Physical Review B* 54.16 (oct. 1996), p. 11169-11186. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [24] Charles KITTEL et Paul MCEUEN. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [25] David VANDERBILT. « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism ». In : *Physical Review B* 41.11 (avr. 1990), p. 7892-7895. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.41.7892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016508577803405><https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [26] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B* 50.24 (déc. 1994), p. 17953-17979. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [27] Carsten ROSTGAARD. « The Projector Augmented-wave Method ». In : (oct. 2009), p. 391-400. DOI : [10.1007/978-3-642-23518-4_20](https://doi.org/10.1007/978-3-642-23518-4_20). arXiv : 0910.1921. URL : http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-23518-4_20<http://arxiv.org/abs/0910.1921>.

Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe₂ dopée par des métaux de transition (TM : V, Mn et Co)

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'effet du dopage par des métaux de transition (V, Mn et Co) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche de FeTe₂. La monocouche étudiée est dopée à une concentration de 6,25 %.

3.1 Détails de calculs

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), polarisée en spin, a été réalisée à l'aide de VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1] avec sa base de données de potentiel d'onde plane augmentée (PAW) [2]. L'approximation du gradient généralisé (GGA), sous la forme de la fonctionnelle de Perdew–Burke–Ernzerhof [3] (PBE) avec la correction d'Hubbard U pour les interactions coulombiennes sur site, a été utilisée pour évaluer les effets d'échange-corrélation des électrons [4]. Les valeurs de U utilisées pour les atomes Fe, Co, Mn et V sont respectivement 4, 3.3, 4 et 3.1 [5]. En tenant compte de l'effet de taille, une supercellule 4x4x1 de FeTe₂ a été adoptée, avec un atome de Fe remplacé par un atome de Co, Mn ou V comme le montre la figure 3.1. Le vide perpendiculaire a été fixé à 15 Å pour éliminer les interactions intercouches, et l'énergie de coupure pour le développement des ondes planes a été fixée à 700 eV. Le schéma Monkhorst–Pack centré sur le point Gama [6] a été utilisé pour produire un maillage de points k pour l'intégration dans la première zone de Brillouin avec des grilles

de points k $4 \times 4 \times 1$ et $13 \times 13 \times 1$ pour la relaxation et les calculs de la densité d'états, respectivement. Les forces ont été relâchées jusqu'à -0.01 eV/atome, et les critères de convergence énergétique étaient de 10^{-6} eV. La stabilité ferromagnétique a été étudiée en calculant la différence d'énergie entre les états FM et NM; $E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$, FM et AFM; $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, comme détaillé dans le tableau 3.1. Les valeurs rapportées dans le tableau 3.1 sont toutes négatives, ce qui indique que l'ordre ferromagnétique est le plus stable, et il est donc adopté dans tous les calculs qui suivent.

3.2 Propriétés structurales

3.2.1 Énergie de formation

Pour estimer la stabilité de la monocouche FeTe₂ dopée, l'énergie de formation a été calculée en utilisant l'équation suivante [7] :

$$E_{\text{for}} = E(\text{dop}) - E(\text{pure}) + \sum_i n_i \eta_i$$

Où E (dopée) et E (pure) représentent les énergies totales de la monocouche dopée et pure, respectivement. n_i est le nombre d'atomes ajoutés ou retirés de la supercellule d'origine pour créer le défaut, η_i est le potentiel chimique de ces atomes. Dans le processus de synthèse, les composants en cours de synthèse ont un impact sur l'énergie de substitution de dopant. Pour étudier cet effet, nous avons mené une étude dans deux conditions extrêmes : l'une avec une concentration élevée de fer (riche en (Fe)) et l'autre avec une concentration élevée de tellure (riche en (Te)). Par conséquent, dans des conditions riches en Fe, l'énergie totale d'un seul atome de Fe dans sa phase massive a été utilisée pour calculer η_{Fe} ; d'autre part, dans des conditions riches en Te, η_{Fe} a été déterminé par la relation $\eta_{\text{Fe}} = \eta_{\text{FeTe}_2} - 2\eta_{\text{Te}}$; qui est la différence d'énergie entre une maille élémentaire FeTe₂ et une structure massive Te. Le potentiel chimique η_{TM} d'un dopant de métal de transition a été déterminé à partir de la phase massive. Les énergies de formation qui ont été calculées et rapportées dans le tableau 3.1, révèlent que l'intégration des impuretés TM dans les monocouches FeTe₂ hôtes est thermodynamiquement favorisée dans des conditions riches en Te par rapport à celles riches en Fe. De plus, la plus faible valeur estimée a été trouvée pour la monocouche FeTe₂ dopée au Mn, suggérant ainsi que la substitution par le Mn est la plus favorable.

TABLEAU 3.1 – Valeurs calculées des énergies $E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$, entre l'état FM et NM, et $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, entre l'état FM et AFM, et l'énergie de formation E_{for} calculée pour la monocouche FeTe_2 dopée par les métaux de transition V, Mn et Co.

Composé	$E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$ (eV)	$E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ (eV)	Énergie de formation (eV)	
			riche en Te	riche en Fe
V : FeTe_2	-19.54	-3.65	-2.79	-2.67
Mn : FeTe_2	-23.39	-6.07	-4.87	-4.76
Co : FeTe_2	-20.64	-0.25	-2.45	-2.34

3.2.2 Structure cristalline optimisée

Des études théoriques [8, 9] et expérimentale [10] antérieures ont démontré que la monocouche FeTe_2 se cristallise dans la phase H prismatique trigonale, où la couche de Fe est prise en sandwich entre deux couches de Te, comme le montre la figure 3.1. Selon nos résultats, les valeurs des paramètres structuraux et les longueurs de liaisons de la structure relâchée montrent quelques changements dus à la substitution par les métaux de transition V, Mn et Co, sans affecter la nature de la structure cristalline des monocouches dopées qui reste inchangée par rapport à celle de la monocouche pure, comme illustré dans le tableau 3.2. La longueur de la liaison $d_{\text{TM}-\text{Te}}$ entre les atomes de métaux de transition $3d$ TM et Te révèle que $d_{\text{Co}-\text{Te}}$ a la plus petite valeur, indiquant ainsi l'existence d'une forte liaison entre les atomes de Co et de Te les plus proches voisins.

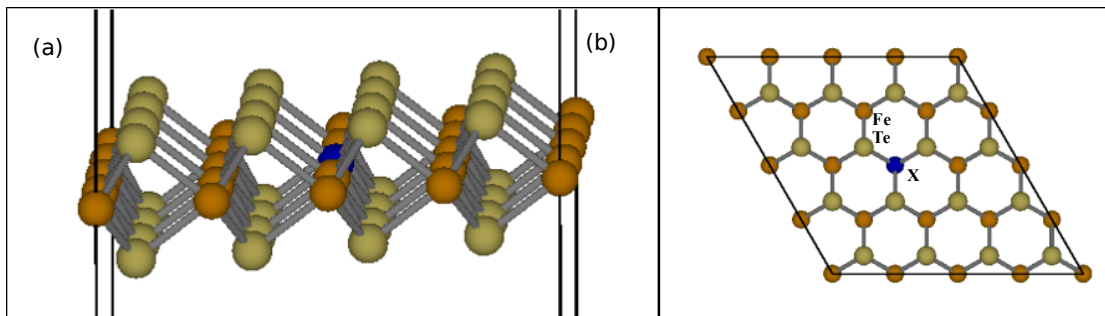


FIGURE 3.1 – Vue latérale (a) et de dessus (b) de la structure cristalline de la monocouche FeTe_2 dopée.

TABLEAU 3.2 – Paramètres structuraux relâchés de la monocouche 4x4x1 de FeTe₂ pure et dopée par 3d TM. d_{TM-Te} représente la longueur de liaison entre l'atome dopant (TM = V, Mn et Co) et les atomes de Te les plus proches voisins.

Composé	a(Å)	d_{Fe-Te} (Å)	d_{TM-Te} (Å)	d_{Te-Te} (Å)	Angles(°)		
					α	β	γ
FeTe ₂	14.23	2.63	-	3.27	90	90	120
V:FeTe ₂	14.30	2.61	2.70	3.40	90	90	120
Mn:FeTe ₂	14.31	2.62	2.66	3.26	90	90	120
Co:FeTe ₂	15.39	2.77	2.60	3.01	90	90	120

3.3 Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe₂ pure

Dans le but de voir l'effet du dopage sur les différentes propriétés de la monocouche FeTe₂ dopée, nous avons commencé par le calcul de ses propriétés électroniques et magnétiques à l'état pur. Les courbes calculées de structures de bandes d'énergie et de densités d'états électroniques (DOS) sont illustrées dans la figure 3.2, et les moments magnétiques sont rapportés dans le tableau 3.3. A partir de la figure 3.2-a, on remarque que les structures de bandes d'énergie présentent un comportement métallique pour le canal de spin-up; cependant, la bande interdite indirecte de valeur 0.30 eV, pour le canal de spin-down, suggère que la monocouche FeTe₂ a un caractère semi-conducteur dans ce dernier. En conséquence, la monocouche FeTe₂ est demi-métallique avec un moment magnétique total de valeur $\mu_{tot} = 2\mu_B$, et des moments magnétiques locaux de valeurs, $\mu_{Fe} = 2.47$, et $\mu_{Te} = -0.16$, comme indiqué dans le tableau 3.3. Ce résultat a déjà été rapporté antérieurement pour la maille élémentaire FeTe₂ [8].

TABLEAU 3.3 – Moments magnétiques calculés, total (μ_{tot}), et locaux des atomes les plus proches voisins Fe (μ_{Fe}) et Te (μ_{Te}) pour la monocouche FeTe₂ pure.

Composé	Approximation	$\mu_{tot}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}(\mu_B)$	$\mu_{Te}(\mu_B)$
FeTe ₂	GGA+U	2	2.47	-0.16
	HSE [8]	2	3.10	-0.55

Les densités d'états partielles (PDOS) représentées dans la figure 3.2-b montrent que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont principalement constitués des états Fe-3d et Te-5p, indiquant ainsi l'existence d'une hybridation entre eux.

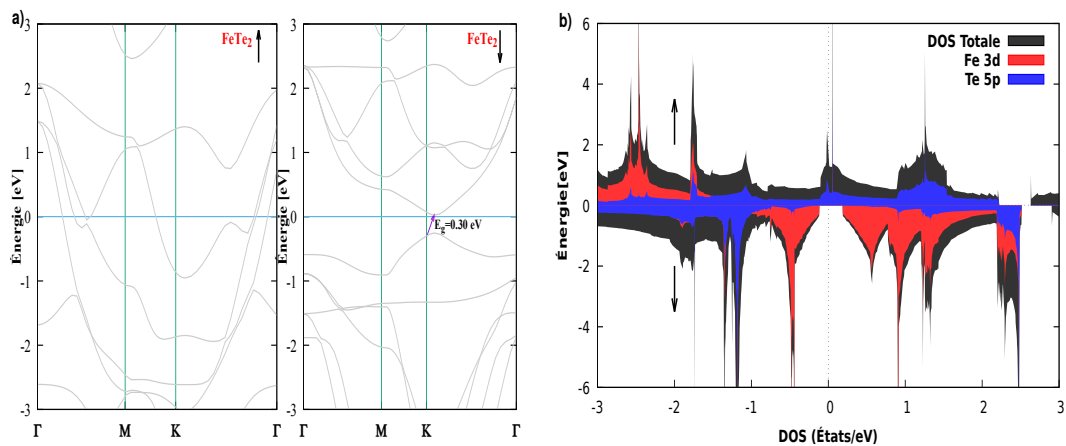


FIGURE 3.2 – a) Structures de bandes d'énergie, et b) densité d'états de la monocouche FeTe₂ pure.

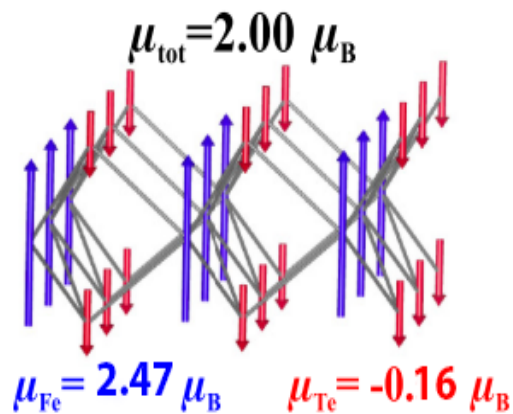


FIGURE 3.3 – Représentation graphique des moments magnétiques locaux μ_{Fe} et μ_{Te} calculés au niveau des atomes Fe et Te, respectivement. Les flèches bleues et rouges (situées respectivement aux sites des atomes Fe et Te) ne sont pas dessinées, non à l'échelle pour indiquer une polarisation de spin opposée des atomes Fe et Te.

3.4 Propriétés électroniques de la monocouche FeTe₂ dopée par des métaux de transition (TM : V, Mn et Co)

La figure 3.4 illustre les structures de bandes d'énergie des monocouches FeTe₂ dopées par les éléments V, Mn et Co.

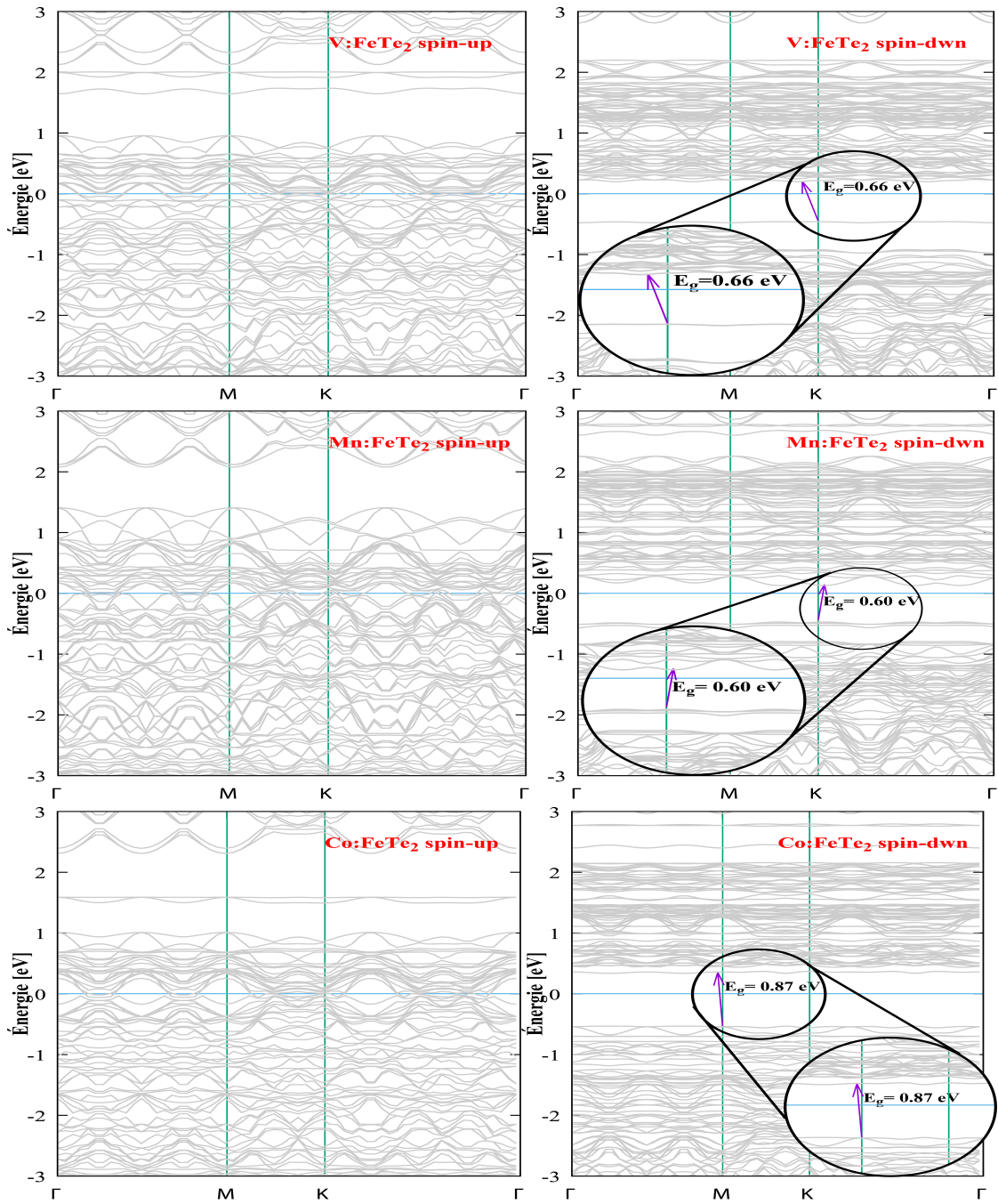


FIGURE 3.4 – Structure de bandes d'énergie des monocouches FeTe_2 dopées par V, Mn et Co. La ligne horizontale bleue représente le niveau de Fermi.

Tous les systèmes dopés présentent un comportement métallique pour les états de spin-up, car les bandes d'énergie traversent le niveau de Fermi; cependant, un comportement semi-conducteur est observé pour les états de spin-down en raison de l'existence d'une bande d'énergie interdite indirecte autour du niveau de Fermi, située au point M pour la monocouche FeTe₂ dopé au Co et au point K pour la monocouche FeTe₂ dopée au V et au Mn. Ainsi, le comportement demi-métallique est également présent dans toutes les monocouches dopées, avec une polarisation de spin de 100%, ce qui en fait d'elles des candidats potentiels pour des applications spintroniques telles que les vannes de spin.

Les gaps énergétiques indirects calculés pour les canaux de spin-down sont de 0,87 eV pour le FeTe₂ dopé au Co, de 0.66 eV pour le FeTe₂ dopé au V et de 0.60 eV pour le FeTe₂ dopé au Mn. On remarque que la bande d'énergie interdite a été élargie dans tous les systèmes dopés en raison de l'incorporation des atomes de métaux de transition V, Mn et Co dans la supercellule FeTe₂ pure. De plus, la planéité des bandes d'énergie indique que les qualités de transport électroniques ont sensiblement augmenté. Un tel comportement a déjà été signalé dans la référence[11].

D'autres systèmes cristallins, tels que La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, CrO₂ et les composés Heusler, avaient une telle demi-métallicité avec une petite bande interdite (100 meV) [12, 13]. Si *et al.* ont prédit que le carbure MXene Cr₂C peut également être demi-métallique; cependant, la demi-métallicité n'est maintenue que pour les surfaces non terminées [14]. Récemment, le nitrure MXene Mn₂NT_x (T=O, F et OH) a montré un comportement demi-métallique robuste pour les surfaces à terminaison uniforme, ce qui est expérimentalement difficile à contrôler, par conséquent, l'impact de la terminaison mixte n'est pas encore clair [15].

3.5 Propriétés magnétiques de la monocouche FeTe₂ dopée par des métaux de transition (TM : V, Mn et Co)

Nous avons également calculé les propriétés magnétiques pour voir l'influence du dopage par les atomes de transition V, Mn et Co sur la monocouche FeTe₂. Les moments magnétiques totaux, rapportés dans le tableau 3.4, sont de 57 μ_B , 57 μ_B et 53 μ_B pour les monocouches FeTe₂ dopées par V, Mn et Co, respectivement, et les moments magnétiques locaux sont de -0.24 μ_B , 4.33 μ_B et -0.46 μ_B pour les atomes de V, Mn et Co, respectivement. On constate d'après les valeurs des moments magnétiques locaux rapportées dans ce tableau, qu'il existe un couplage antiferromagnétique entre l'atome dopant et les atomes Fe les plus proches voisins, avec

TABLEAU 3.4 – Moments magnétiques calculés, total (μ_{tot}), et locaux des dopants TM (μ_X), et des atomes les plus proches voisins Fe (μ_{Fe}) et Te (μ_{Te}).

Composé	$\mu_{tot}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}(\mu_B)$	$\mu_X(\mu_B)$	$\mu_{Te}(\mu_B)$
V:FeTe ₂	57	3.45	-0.24	0.01
Mn:FeTe ₂	57	3.39	4.33	-0.11
Co:FeTe ₂	53	3.48	-0.46	-0.04

de minuscules moments magnétiques sur les atomes Te les plus proches voisins dans les cas dans la monocouche FeTe₂ dopée au V et Co. Cependant, dans le cas dopé au Mn, le couplage est ferromagnétique entre Mn et les atomes Fe les plus proches voisins, alors qu'il est antiferromagnétique entre l'atome Mn et les atomes Te les plus proches voisins.

Nous avons également calculé les densités d'états électroniques (DOS), comme illustré dans la figure 3.5, pour étudier le comportement ferromagnétique des monocouches FeTe₂ dopées. A partir de ces courbes, on peut remarquer que sous le champ cristallin à symétrie D_{3h} de la structure H-FeTe₂, les cinq orbitales Fe_{3d} sont divisées en un seul état $a'_1(dz^2)$ et deux états $e'(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ et $e''(d_{xz}, d_{yz})$ doublement dégénérés, et les orbitales Te_p sont divisées en un seul état p_z et un état $p_{(x,y)}$ doublement dégénéré [16]. Pour le cas dopé au V, les états situés autour du niveau de Fermi pour le canal majoritaire sont formés de la contribution des orbitales Fe-3d, V-3d et Te-5p; cependant, pour le canal de spin minoritaire, ils sont principalement constitués des orbitales Fe-3d et V-3d. Pour le cas dopé au Mn, dans le canal de spin-up, les états situés autour de niveau de Fermi sont constitués par l'hybridation entre les orbitales Te-5p et $e''(d_{xz}, d_{yz})$ de Fe-3d, alors que pour le canal de spin-down, ils sont uniquement composés de l'orbitale $a'_1(dz^2)$ de Fe-3d. Pour le cas dopé au Co, les états situés en-dessous du niveau de Fermi, dans le canal de spin-up, sont constitués de l'hybridation entre les orbitales Co-3d et Te-5p. Cependant, les états situés au-delà du niveau de Fermi sont constitués de l'hybridation des orbitales Fe-3d et Co-3d avec l'orbitale Te-5p, en regard de l'absence d'états occupés dans le canal de spin-down jusqu'à des énergies plus élevées.

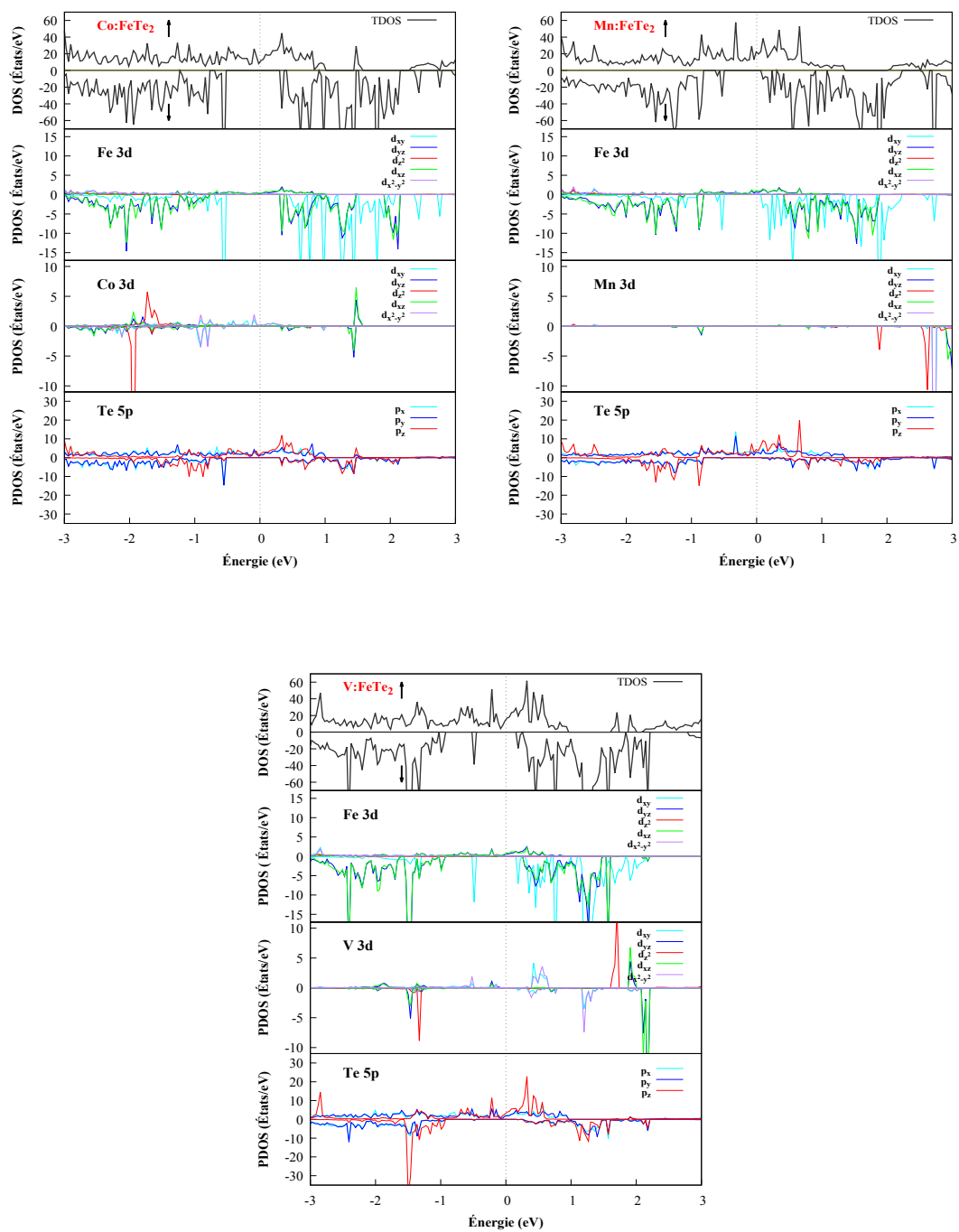


FIGURE 3.5 – Densités d'états et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches FeTe₂ dopées par V, Mn et Co, respectivement. La ligne verticale pointillée indique la position du niveau de Fermi, qui est mis à zéro.



3.6 Conclusion

En résumé, l'étude menée sur les monocouches FeTe_2 pure et dopées par les métaux de transition V, Mn et Co, en utilisant l'approximation GGA+U, a révélé que toutes les monocouches sont stables d'après les calculs de leurs énergies de formation, de sorte que le dopage dans des conditions riches en Te est plus préférable que celui dans des conditions riches en Fe. de plus, la substitution de l'impureté Mn dans la monocouche FeTe_2 , dans chaque environnement, en fait d'elle la plus stable thermodynamiquement.

En outre, l'analyse des structures de bandes d'énergie montre que toutes les monocouches étudiées sont semi-métalliques, car elles ont un caractère métallique pour les états de spin-up et un caractère semi-conducteur à gap indirect pour les états de spin-down, avec des valeurs calculées des énergies de bandes interdites qui sont devenues plus grandes dans les monocouches dopées par rapport à celle de la monocouche pure. Plus encore, en examinant ces bandes d'énergie, nous remarquons qu'elles sont plus aplaties par rapport à celles de la monocouche pure, suggérant ainsi que les propriétés de transport d'électrons des systèmes dopés ont été améliorées. Aussi, le dopage de la monocouche FeTe_2 par des métaux de transition a amélioré ses propriétés magnétiques et a augmenté la valeur du moment magnétique total par rapport à celle de la monocouche pure.

Enfin, les calculs des courbes de densités d'états illustrent clairement la nature des orbitales atomiques constituant les états électroniques autour du niveau de Fermi et mettent en évidence l'hybridation entre les orbitales V/Mn/Co-3*d* et l'orbitale Te-5*p* dans les monocouches dopées.



Références

- [1] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Physical Review B* 54.16 (oct. 1996), p. 11169-11186. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [2] D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 59.3 (1999), p. 1758-1775. ISSN : 1550235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [3] Perdew et AL.. « Generalized gradient approximation made simple ». In : *Physical Review Letters* 77.18 (1996), p. 3865-3868. ISSN : 10797114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [4] S. DUDAREV et G. BOTTIN. « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 57.3 (1998), p. 1505-1509. ISSN : 1550235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).
- [5] Lei WANG, Thomas MAXISCH et Gerbrand CEDER. « Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 73.19 (2006), p. 1-6. ISSN : 10980121. DOI : [10.1103/PhysRevB.73.195107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107).
- [6] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». In : *Physical Review B* 13.12 (juin 1976), p. 5188-5192. ISSN : 0556-2805. DOI : [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [7] S. ZHANG et John NORTHRUP. « Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs : Application to Ga self-diffusion ». In : *Physical Review Letters* 67.17 (oct. 1991), p. 2339-2342. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.67.2339](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2339). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2339>.
- [8] Mehmet ARAS, Çetin KLLIÇ et S. CIRACI. « Magnetic ground state in FeTe₂VS₂, and NiTe₂ monolayers : Antiparallel magnetic moments at chalcogen atoms ». In : *Physical Review B* 101.5 (2020), p. 54429. ISSN : 24699969. DOI : [10.1103/PhysRevB.101.054429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.054429). URL : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.054429>.



- [9] Xuelei SUI et al. « Voltage-controllable colossal magnetocrystalline anisotropy in single-layer transition metal dichalcogenides ». In : *Physical Review B* 96.4 (2017), p. 1-5. ISSN : 24699969. DOI : [10 . 1103 / PhysRevB.96.041410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041410). arXiv : [1706.03521](https://arxiv.org/abs/1706.03521).
- [10] Hao WU et al. « Evolution of Temperature-Induced Isostructural Phase Transition in a Newly Grown Layered FeTe₂ Single Crystal ». In : *Chemistry of Materials* (2021). ISSN : 0897-4756. DOI : [10 . 1021 / acs.chemmater.1c00467](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00467).
- [11] Kevin OCTAVIAN et Eddwi H. HASDEO. « Non-universal scaling of thermoelectric efficiency in 3D and 2D thermoelectric semiconductors ». In : *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology* 12.1 (2011). ISSN : 20436262. DOI : [10 . 1088/2043-6262/abe93c](https://doi.org/10.1088/2043-6262/abe93c). arXiv : [2011.06321](https://arxiv.org/abs/2011.06321).
- [12] J. M.D. COEY et M. VENKATESAN. « Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO₂ (invited) ». In : *Journal of Applied Physics* 91.10 I (2002), p. 8345-8350. ISSN : 00218979. DOI : [10 . 1063/1.1447879](https://doi.org/10.1063/1.1447879).
- [13] M. JOURDAN et al. « Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co₂MnSi ». In : *Nature Communications* 5.May (2014), p. 1-5. ISSN : 20411723. DOI : [10 . 1038/ncomms4974](https://doi.org/10.1038/ncomms4974).
- [14] Chen SI, Jian ZHOU et Zhimei SUN. « Half-Metallic Ferromagnetism and Surface Functionalization-Induced Metal-Insulator Transition in Graphene-like Two-Dimensional Cr₂C Crystals ». In : *ACS Applied Materials and Interfaces* 7.31 (2015), p. 17510-17515. ISSN : 19448252. DOI : [10 . 1021 / acsami . 5b05401](https://doi.org/10.1021/acsami.5b05401).
- [15] Hemant KUMAR et al. « Tunable Magnetism and Transport Properties in Nitride MXenes ». In : *ACS Nano* 11.8 (2017), p. 7648-7655. ISSN : 1936086X. DOI : [10 . 1021/acsnano.7b02578](https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b02578).
- [16] Yunliang YUE. « First-Principles Studies of the Magnetic Anisotropy of Monolayer VS₂ ». In : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30.5 (2017), p. 1201-1206. ISSN : 15571947. DOI : [10 . 1007 / s10948-016-3918-z](https://doi.org/10.1007/s10948-016-3918-z).

Étude des propriétés structurales, mécaniques, et électroniques des monocouches MXene M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf$ et W)

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des carbures de métaux de transition MXenes M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf$ et W) sont étudiées. Nous avons d'abord étudié la stabilité structurale et mécanique, puis les propriétés électroniques des composés dans leur état fondamental.

4.1 Détails de calculs

Nous avons également mené une étude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des carbures de métaux de transition ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf$ et W), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approche PAW (Projector Augmented Wave), telle qu'implémentée dans le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [1, 2]. Pour avoir des résultats satisfaisants, nous avons utilisé quatre approximations pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation telles que : GGA, GGA+U, SCAN et HSE06. Sachant que le format de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3] donne des résultats fiables mais ne parvient pas à décrire les erreurs d'auto-interaction. D'autre part, l'approximation GGA+U, qui tient compte de la localisation des électrons $3d$ ou $4f$ dans les métaux de transition, en incluant un potentiel U d'Hubbard non local, pour lequel, nous avons utilisé une formulation simplifiée de Dudarev [4] et avons supposé une valeur modérée $U = 2$ eV. De plus, SCAN est une fonctionnelle méta-GGA qui a très bien

fonctionné pour un certain nombre de systèmes fortement localisés, elle combine des corrections du Laplacien de la densité locale et de son gradient pour résoudre partiellement le problème d'auto-interaction [5]. Enfin, la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria Ernzerhof (HSE06) permet d'obtenir une bande interdite plus fiable que celle obtenue par PBE [6], ce qui facilite la distinction entre les MXenes métalliques et isolants.

Dans nos calculs, Les fonctions d'ondes l'ont été générées avec une énergie de coupure d'onde plane de 600 eV, et le critère de convergence de l'énergie de la boucle d'optimisation électronique auto-cohérente a été fixé à 10^{-6} eV/maille en énergie. Une couche de vide de 15 Å a été utilisée le long de l'axe c pour empêcher l'interaction entre les couches voisines de MXene. Les fonctionnelles PBE, PBE+U, et SCAN ont été utilisées pour calculer les propriétés structurales, mécaniques et électroniques, la fonctionnelle HSE06 a uniquement été utilisée pour le calcul des propriétés électroniques.

4.2 Propriétés structurales

Nous avons calculé les propriétés structurales des carbures de métaux de transition M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf$ et W), de structure représentée sur la figure 4.1, à l'état fondamental, en utilisant les fonctionnelles PBE, PBE+U et SCAN. Les valeurs calculées des paramètres de mailles à équilibre a , des épaisseurs d des couches et des longueurs de liaisons M–C sont rapportées dans le tableau 4.1 et sont comparées aux résultats théoriques antérieurs disponibles. Comme nous pouvons le voir dans ce tableau, les résultats obtenus des calculs effectués par PBE sur la monocouche Ti_4C_3 concordent bien avec les résultats théoriques trouvés dans la littérature. Les paramètres de réseaux obtenus par PBE+U sont environ de 0.02 Å à 0.05 Å plus grands que ceux obtenus par PBE et SCAN, à l'exception du cas de W_4C_3 , où la constante de réseau obtenue par PBE est 0.01 Å et 0.02 Å plus grande que celles obtenues par PBE+U et SCAN, respectivement. En comparant les paramètres de réseau calculés des différentes monocouches, nous constatons que ceux des monocouches Sc_4C_3, Zr_4C_3 et Hf_4C_3 sont de 0.2 Å à 0.3 Å plus grands que ceux des monocouches Ti_4C_3, Mo_4C_3 et W_4C_3 calculés en utilisant toutes les fonctionnelles, indiquant ainsi l'existence d'une forte liaison dans ces dernières monocouches. Ce-ci peut être attribué aux longueurs de liaison plus courtes comme indiqué dans le tableau 4.1 [7]. En termes de stabilité structurale, l'énergie de cohésion E_{coh} , qui est une mesure de la force de liaison entre les atomes à l'intérieur d'un cristal, est un paramètre précieux pour estimer cette stabilité structurale. Ainsi, nous avons adopté la formule

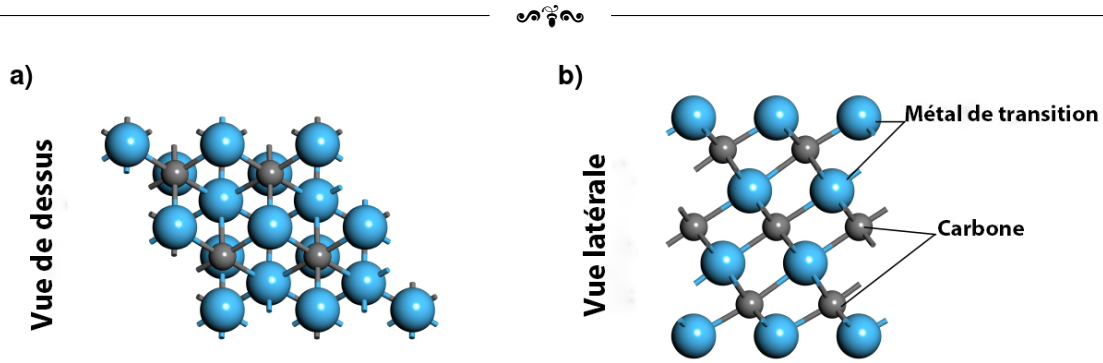


FIGURE 4.1 – a) Vue de dessus (gauche) et b) latérale (droite) de la structure de la monocouche MXene M_4C_3 .

TABLEAU 4.1 – Valeurs calculées des paramètres de maille a , à l'équilibre, de l'épaisseur de la monocouche d , de la longueur de la liaison M-C entre l'atome de métal de transition et l'atome de carbone, et de l'énergie de cohésion E_{coh} des monocouches MXenes M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf$ et W).

Composé		a (Å)	d (Å)	M-C (Å)	E_{coh} (eV/atome)
Sc_4C_3	PBE	3.41110	7.462	2.521	6.758
	PBE+U	3.46165	7.504	2.555	6.496
	SCAN	3.41482	7.413	2.519	7.264
Ti_4C_3	PBE	3.09307	7.152	2.257	8.288
	PBE+U	3.11666	7.214	2.270	7.800
	SCAN	3.08313	7.145	2.240	8.718
	Theo	(3.09[8],3.0868[9])	(7.15 [8],7.142[10])	-	-
Zr_4C_3	PBE	3.35648	7.842	2.454	8.455
	PBE+U	3.38057	7.924	2.467	8.095
	SCAN	3.33304	7.841	2.432	9.056
Mo_4C_3	PBE	3.07667	7.237	2.212	9.671
	PBE+U	3.08175	7.271	2.218	9.030
	SCAN	3.06085	7.223	2.201	9.984
Hf_4C_3	PBE	3.29551	7.752	2.405	8.558
	PBE+U	3.32159	7.876	2.418	8.221
	SCAN	3.26483	7.722	2.390	9.175
W_4C_3	PBE	3.08644	7.256	2.188	9.767
	PBE+U	3.07394	7.356	2.198	8.675
	SCAN	3.06494	7.164	2.162	10.124

suivante pour calculer l'énergie de cohésion par atome [8, 11] :

$$E_{coh} = -(E_{tot}(M_4C_3) - 4E_{atom}(M) - 3E_{atom}(C))/7, \quad (4.1)$$



où $E_{tot}(M_4C_3)$ est l'énergie totale de la monocouche MXene M_4C_3 , et E_{atom} est l'énergie d'un atome isolé. Nous remarquons, d'après le tableau 4.1, que les valeurs calculées des énergies de cohésion sont toutes positives, indiquant ainsi la stabilité de différentes monocouches MXenes étudiées. De plus, E_{coh} augmente avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome du métal de transition (M), ce qui conduit à l'augmentation de la force de liaison entre les atomes M-C, à l'exception de Mo_4C_3 , où E_{coh} est supérieur à celle de Hf_4C_3 , ce qui peut être attribué au rayon atomique de l'atome Mo plus petit que celui de l'atome Hf. En conséquence, l'interaction de Coulomb devient plus grande, ce qui produit une liaison Mo-C plus forte et une énergie de cohésion plus grande [12, 13]. Nous voyons également, à partir des résultats rapportés dans le tableau 4.1, que la fonctionnelle PBE+U sous-estime E_{coh} tandis que la fonctionnelle SCAN la surestime un peu [14].

4.3 Propriétés mécaniques

En appliquant des contraintes $(\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{xy})$, dans le plan (Oxy) de l'ordre de $-0.02 \leq \varepsilon \leq +0.02$ avec un incrément de 0.005, nous avons pu calculer les constantes élastiques dans ce plan en utilisant la méthode de "énergie-contrainte" [15], telle que la contrainte a été calculée en utilisant la formule $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a}$, où a et a_0 sont les constantes de réseaux des structures déformée et en équilibre, respectivement. La notation Voigt a été utilisée pour définir l'énergie élastique d'un matériau 2D de la manière générale suivante :

$$\begin{aligned} E_{elastique} &= E(V, \varepsilon_i) - E(V_0, 0) \\ &= \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_{yy}^2 + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + 2C_{16}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{xy} \\ &\quad + 2C_{26}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{xy} + 2C_{66}\varepsilon_{xy}^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Où $E(V, \varepsilon_i)$ et $E(V_0, 0)$ représentent les énergies totales des mailles de réseaux déformée et en équilibre, respectivement, par rapport aux volumes V et V_0 . Les deux constantes élastiques indépendantes C_{11} et C_{12} du cristal hexagonal 2D sont utilisées pour calculer toutes les autres constantes élastiques, tel que : $C_{11} = C_{22}$, $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$, et $C_{16} = C_{26} = 0$. Par conséquent, Eq. 4.2 peut être exprimée comme :

$$E_{elastique} = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_{yy}^2 + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + 2C_{66}\varepsilon_{xy}^2 \quad (4.3)$$

La constante élastique plane C_{ij} , est égale à la deuxième dérivée partielle de l'énergie de déformation $E_{elastique}$

TABLEAU 4.2 – Valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} et C_{12} , du module de cisaillement, G^{2D} , du E^{2D} , et du coefficient de Poisson, ν^{2D} , des monocouches MXene M_4C_3 ($M = \text{Sc, Ti, Zr, Mo, Hf et W}$).

Composé		$C_{11}(\text{N.m}^{-1})$	$C_{12}(\text{N.m}^{-1})$	$G^{2D}(\text{N.m}^{-1})$	$E^{2D}(\text{N.m}^{-1})$	ν^{2D}
Sc_4C_3	PBE	175.506	44.980	65.236	163.978	0.256
	PBE+U	167.467	47.324	60.071	154.094	0.282
	SCAN	176.352	53.106	61.623	160.359	0.301
Mo_4C_3	PBE	282.564	9.573	136.495	282.240	0.034
	PBE+U	297.742	27.297	135.222	295.239	0.092
	SCAN	360.026	-35.716	197.871	356.482	-0.099
W_4C_3	PBE	297.143	8.793	144.175	296.882	0.029
	PBE+U	334.493	-6.664	170.578	334.361	-0.020
	SCAN	446.625	-109.678	278.151	419.691	-0.245

par rapport à la déformation ε , tel que : $C_{ij} = (1/A_0)(\partial^2 E_{\text{élastique}}/\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j)$ où A_0 est la surface de la maille à l'équilibre. Les propriétés mécaniques dans le plan, telles que les constantes élastiques, C_{11} et C_{12} , le module d'Young, E^{2D} , le coefficient de Poisson, ν^{2D} et le module de cisaillement G^{2D} d'un réseau hexagonal 2D peuvent être calculées à partir des relations suivantes [16, 17] :

$$E^{2D} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21}}{C_{22}} \quad (4.4)$$

$$G^{2D} = C_{66} \quad (4.5)$$

$$\nu^{2D} = \frac{C_{12}}{C_{22}} \quad (4.6)$$

Les valeurs calculées de ces constantes sont rapportées dans le tableau 4.2, dans lequel les conditions d'élasticité pour une configuration stable d'une structure hexagonale 2D sont remplies pour tous les systèmes étudiés [16] : $C_{11} > 0, C_{11} > |C_{12}|$. De plus, nous remarquons, à partir des résultats présentés dans le tableau 4.2, que les valeurs calculées des propriétés élastiques augmentent à mesure que l'atome de métal de transition, M , se déplace du haut vers le bas du tableau périodique; par exemple, le plus grand module d'Young calculé par PBE est d'environ 297 N.m^{-1} pour W_4C_3 , tandis que le plus petit est d'environ 164 N.m^{-1} pour Sc_4C_3 . Un tel comportement a été rapporté dans la littérature pour les carbures de métaux de transition à terminaison d'oxygène $M_4C_3O_2$ [18] et M_2XO_2 [19]. Nous pouvons également voir que les fonctionnelles PBE, PBE+U et SCAN donnent des résultats comparables pour Sc_4C_3 , tandis que PBE et PBE+U donnent les mêmes résultats avec une différence d'environ

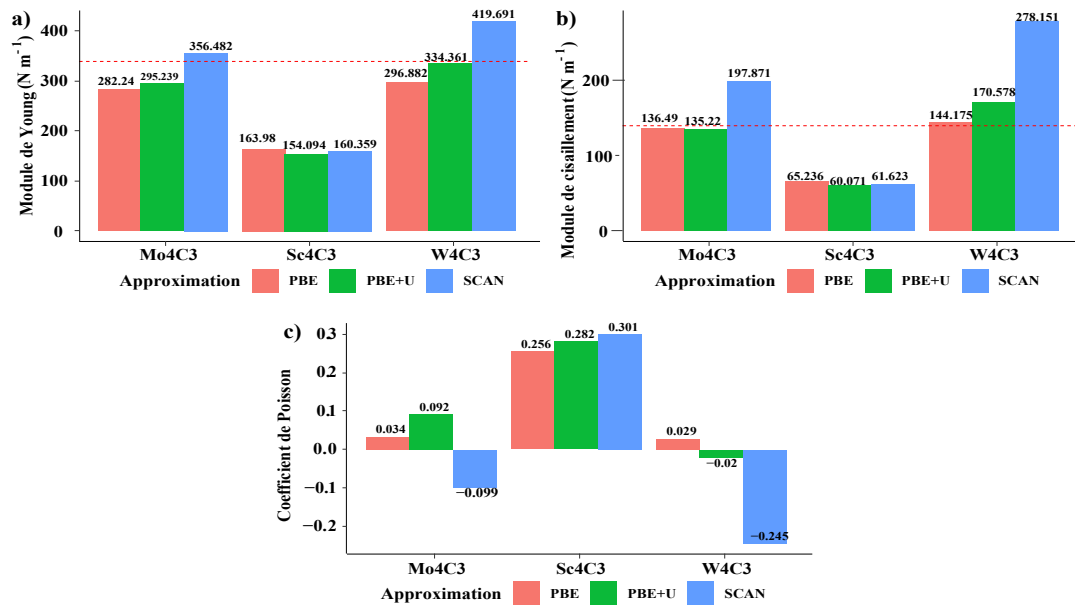


FIGURE 4.2 – a) Module d'Young dans le plan E^{2D} , (b) module de cisaillement G^{2D} et (c) coefficient de Poisson ν^{2D} des monocouches MXenes M_4C_3 (Mo, Sc et W). Les lignes pointillées rouges correspondent aux valeurs du graphène.

15 N.m^{-1} dans les constantes élastiques C_{11} et C_{12} pour Mo_4C_3 , cependant, la fonctionnelle SCAN surestime C_{11} et sous-estime C_{12} pour les monocouches MXenes Mo_4C_3 et W_4C_3 . Ce résultat a déjà été rapporté pour les fonctionnelles hybrides dans la littérature [20]. Selon nos résultats, ces MXenes peuvent être aussi résistants que le graphène, le matériau le plus résistant connu, qui a une rigidité de 340 N.m^{-1} , un module de cisaillement dans le plan de 140 N.m^{-1} et un coefficient de Poisson de 0.24 [21]. De plus, les propriétés mécaniques des monocouches MXenes étudiées peuvent être encore améliorées par la fonctionnalisation de l'oxygène [22].

En revanche, les valeurs élevées du coefficient de Poisson (ν) dans le plan, obtenues pour la monocouche Sc_4C_3 montrent qu'elle est plus ductile et plus flexible que les monocouches Mo_4C_3 et W_4C_3 . Plus encore, les valeurs négatives du coefficient de Poisson des MXenes Mo_4C_3 et W_4C_3 calculées en utilisant les fonctionnelles SCAN et PBE+U indiquent que ces monocouches sont des matériaux auxétiques, qui deviennent plus épais dans la direction perpendiculaire à la contrainte appliquée [23]. Ce comportement pourrait être lié à la déficience de l'approximation utilisée dans le calcul des constantes élastiques de ces MXenes métalliques 2D. Cependant, une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer l'origine de ce comportement, qui est due soit à l'approximation, soit à la méthode de déformation énergétique, ou à une propriété intrinsèque de ces MXenes Mo_4C_3 .

et W_4C_3 .

Nous avons également étudié l'anisotropie élastique de ces monocouches MXenes par le calcul de la dépendance de l'orientation du module d'Young $E^{2D}(\theta)$, du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$, et du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, en utilisant les formules suivantes [24] :

Module de Young :

$$\frac{1}{E(\theta)} = S_{11}c^4 + S_{22}s^4 + S_{16}c^3s + 2S_{26}cs^3 + (S_{66} + 2S_{12})c^2s^2, \quad (4.7)$$

coefficient de Poisson :

$$\frac{\nu(\theta)}{E(\theta)} = (S_{66} - S_{11} - S_{22})c^2s^2 - S_{12}(c^4 - s^4) + (S_{26} - S_{16})(c^3s - c^3s), \quad (4.8)$$

et module de cisaillement :

$$\frac{1}{4G(\theta)} = (S_{11} + S_{22} - 2S_{12})c^2s^2 + S_{66}\left(\frac{c^2 - s^2}{4}\right) - (S_{26} - S_{16})(c^3s - c^3s), \quad (4.9)$$

où $S_{ij} = (C_{ij})^{-1}$ sont les conformités des constantes élastiques, $c = \cos(\theta)$, et $s = \sin(\theta)$, et l'angle $\theta \in [0, 2\pi]$ est mesuré par rapport à l'axe $+x$. Nous présentons dans la figure 4.3, le module de Young $E^{2D}(\theta)$, le module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et le coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ dépendants de l'orientation de la monocouche Mo_4C_3 , pour les autres MXenes M_4C_3 (Mo, Sc et W) calculées par l'approximation PBE, PBE+U et SCAN, les résultats sont présentés dans l'annexe C, sachant que toutes les structures MXenes étudiées présentent une élasticité isotrope dans toutes les directions. Ce résultat est cohérent avec ceux rapportés dans la littérature [25].

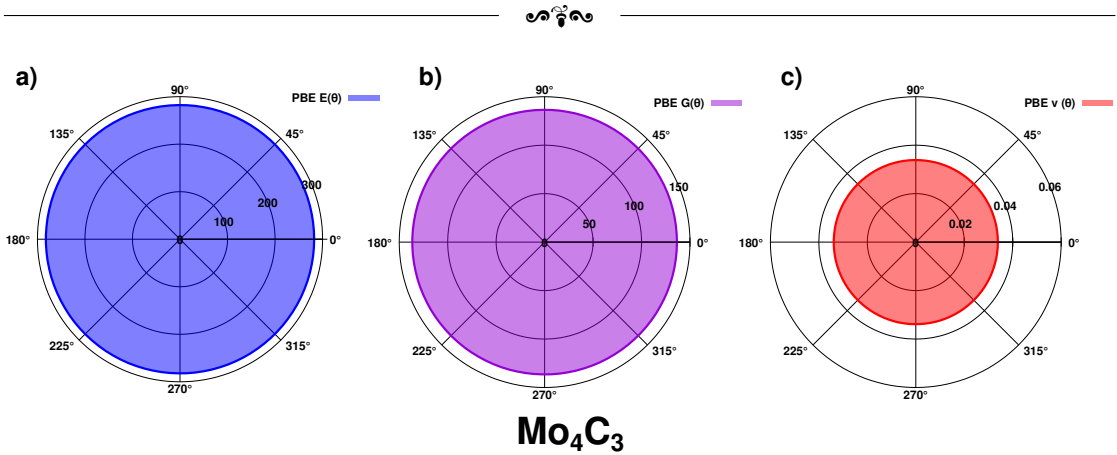


FIGURE 4.3 – Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ de MXene Mo_4C_3 calculées par l'approximation PBE.

4.4 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques a été menée, en utilisant des calculs de bandes d'énergie polarisées en spin, pour examiner l'état magnétique possible des MXenes étudiés. D'après les résultats représentés dans la figure 4.4, nous constatons que toutes les fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06 donnent des résultats qui confirment l'existence d'une aimantation des monocouches MXenes Hf_4C_3 , Ti_4C_3 et Zr_4C_3 du groupe IV [26]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Xie *et al.* qui ont utilisé l'approximation HSE06 [9], mais il convient de noter que la fonctionnalisation de surface pourrait détruire le magnétisme des MXenes du groupe IV, ce qui a été confirmé dans des études antérieures [27].

Considérons maintenant les propriétés électroniques des MXenes M_4C_3 illustrées dans les figures 4.5, 4.6 et 4.7. Les structures de bandes d'énergie polarisées en spin des MXenes bidimensionnels Hf_4C_3 , Mo_4C_3 , Sc_4C_3 , Ti_4C_3 , W_4C_3 et Zr_4C_3 , calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06, montrent que tous les systèmes sont des métaux, car chacun des états de spin-up et de spin-down coupe le niveau de Fermi, comme le montre les figures 4.5, 4.6 et 4.7, respectivement.

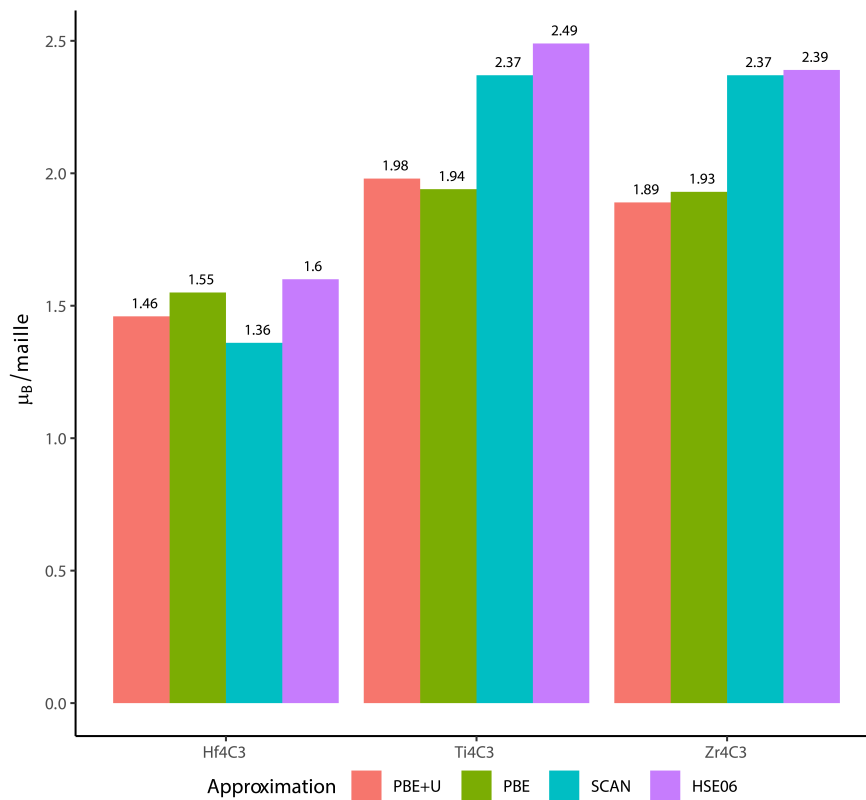


FIGURE 4.4 – Les moments magnétiques totaux des monocouches MXenes M_4C_3 ($M = \text{Hf}, \text{Ti}$ et Zr), calculés en utilisant les fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06.

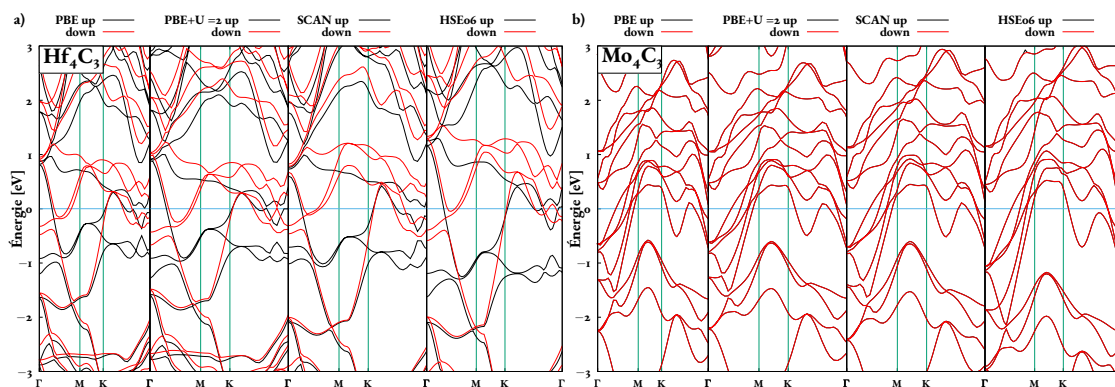


FIGURE 4.5 – (a)–(b) Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = \text{Hf}$ et Mo), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06; les lignes rouges représentent les bandes d'énergie de spin-up, les lignes noires représentent celles de spin-down et la ligne bleue représente le niveau de Fermi.

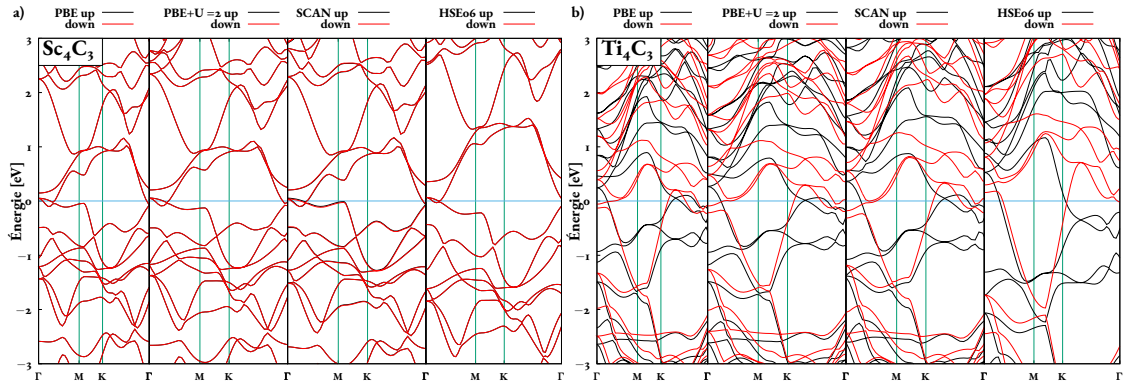


FIGURE 4.6 – (a)–(b) Structures de bandes d’énergie polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = \text{Sc}$ et Ti), respectivement, calculées à l’aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06; les lignes rouges représentent les bandes d’énergie de spin-up, les lignes noires représentent celles de spin-down et la ligne bleue représente le niveau de Fermi.

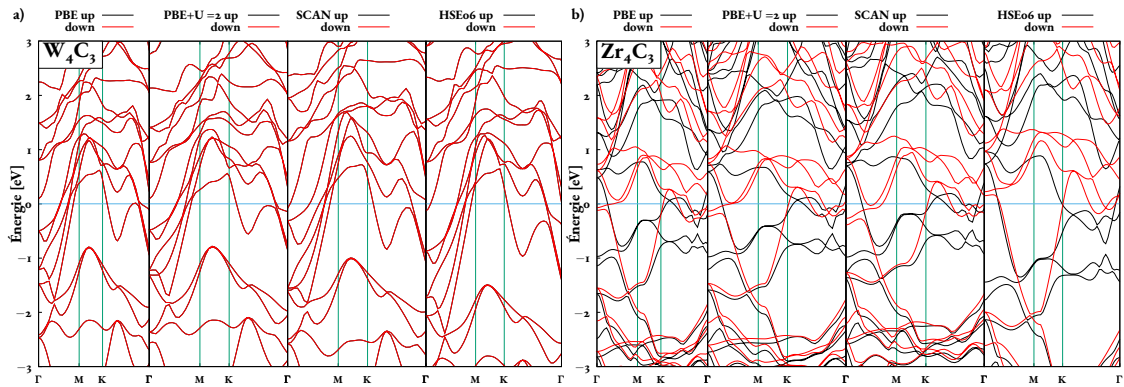


FIGURE 4.7 – (a)–(b) Structures de bandes d’énergie polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = \text{W}$ et Zr), respectivement, calculées à l’aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06; les lignes rouges représentent les bandes d’énergie de spin-up, les lignes noires représentent celles de spin-down et la ligne bleue représente le niveau de Fermi.

Nous voyons également que le niveau de Fermi se déplace vers des énergies plus élevées lorsque nous passons de l’approximation PBE à HSE06 passant par PBE+U et SCAN, respectivement. De plus, les structures de bandes d’énergie de spin-up et de spin-down des MXenes Mo_4C_3 , Sc_4C_3 et W_4C_3 , illustrées dans les figures 4.5.b, 4.6.a, et 4.7.a, respectivement, se sont les mêmes, indiquant ainsi que ces métaux bidimensionnels ne sont pas magnétiques contrairement aux MXenes Hf_4C_3 , Ti_4C_3 et Zr_4C_3 . Ce résultat a déjà été confirmé, dans le paragraphe précédent, par l’existence de moments magnétiques dans les monocouches Hf_4C_3 , Ti_4C_3 et Zr_4C_3 .

Pour connaître mieux les propriétés électroniques de ces matériaux, nous avons également calculé les densités

d'états totales et partielles (TDOS/PDOS), comme le montre les figure 4.8, 4.9 et 4.10. Il est clair, d'après les courbes illustrées dans les figures 4.8.a, 4.9.a, 4.9.b et 4.10.b, que les états de valence, situés en-dessous du niveau de Fermi, sont formés par l'hybridation des orbitales $M-d$ des atomes des groupes III et IV, et $C-2p$ des MXenes Hf_4C_3 , Sc_4C_3 , Ti_4C_3 et Zr_4C_3 , respectivement.

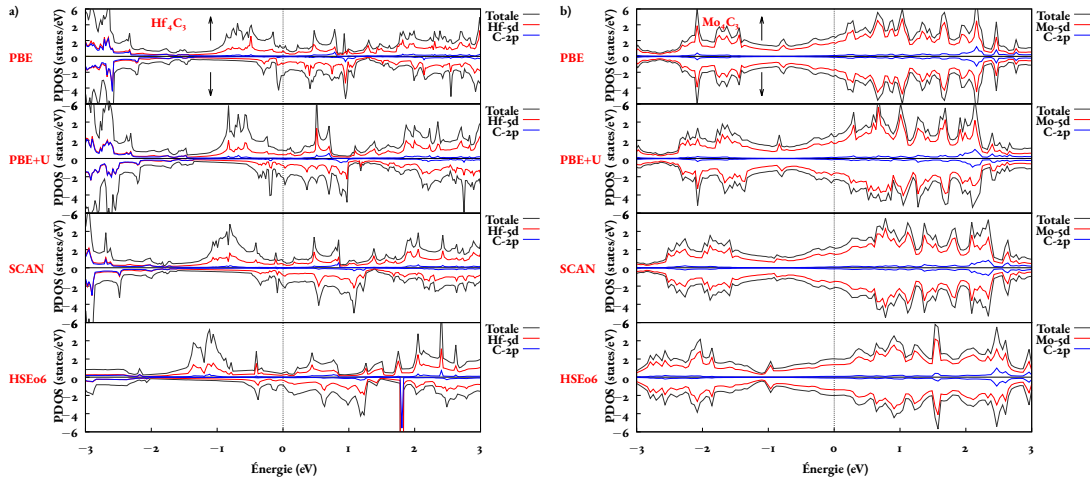


FIGURE 4.8 – (a)–(b) Densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = Hf$ et Mo), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi.

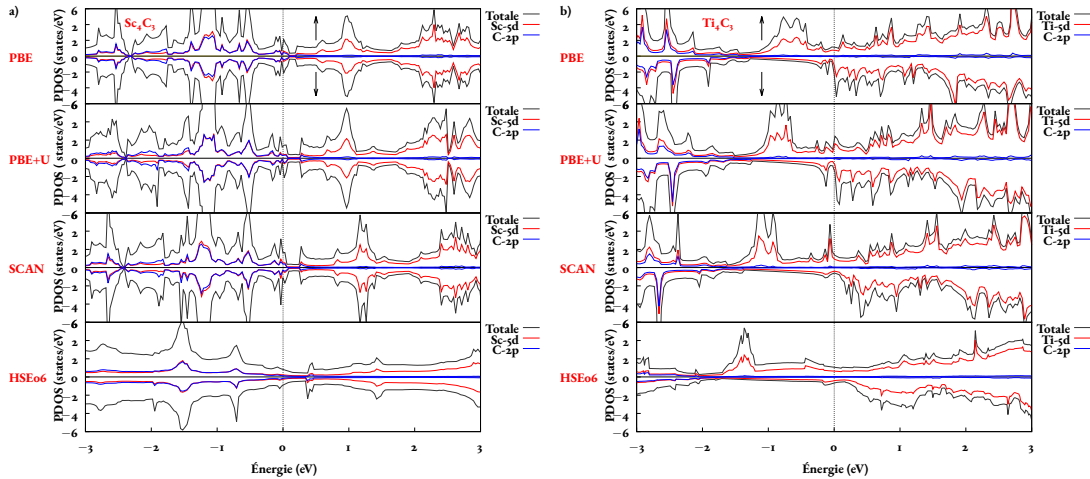


FIGURE 4.9 – (a)–(b) Densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = Sc$ et Ti), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi.

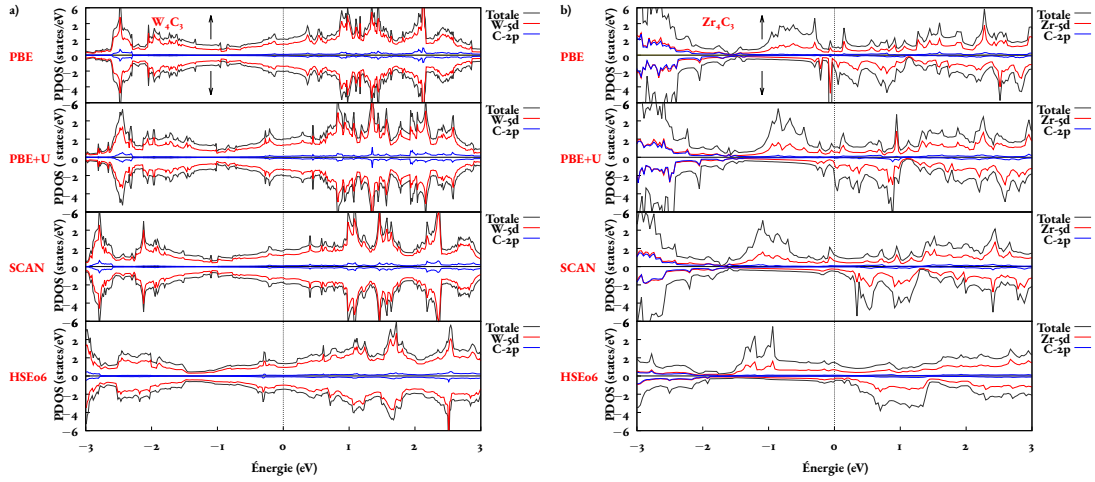


FIGURE 4.10 – (a)–(b) Densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin des MXenes M_4C_3 ($M = W$ et Zr), respectivement, calculées à l'aide des fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi.

D'autre part, toutes les fonctionnelles, utilisées dans les calculs, montrent que les états situés au-dessus du niveau de Fermi sont principalement dérivés des orbitales M-d. Cependant, pour les MXenes Mo_4C_3 et W_4C_3 , dont les atomes de métaux de transition M appartiennent au groupe VI, comme représenté dans les figures 4.8.b, 4.10.a, respectivement, les états électroniques sont principalement composés des orbitales M-d le long du spectre d'énergie. De plus, au fur et à mesure que nous passons de PBE à PBE+U à SCAN jusqu'à l'approximation HSE06, la valeur de la densité d'états, $N(E_F)$, au niveau du Fermi diminue, cela pourrait être attribué à la restauration partielle de la discontinuité fonctionnelle à travers les fonctionnelles SCAN et HSE06 et à la réduction de l'auto-interaction par rapport à la fonctionnelle PBE [28-30].

4.5 Conclusion

En conclusion, nous avons systématiquement étudié les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des MXenes M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf$ et W), en utilisant les fonctionnelles PBE, PBE+U, SCAN et HSE06. Les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés structurales montrent que tous les MXenes sont stables. De plus, l'étude des propriétés mécaniques montre que les MXenes M_4C_3 ($M = Sc, Mo$ et W) sont mécaniquement stables et élastiquement isotropes. Plus encore, l'étude des propriétés électroniques réalisée par les différentes fonctionnelles montre que les MXenes du groupe IV sont magnétiques dans leurs états fondamentaux.



En conséquence, nos résultats ont élucidé certaines propriétés physiques des MXenes M_4C_3 , ce qui ouvrira la voie à des applications et à de futures études expérimentales et théoriques pour ces matériaux.



Références

- [1] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Physical Review B* 54.16 (oct. 1996), p. 11169-11186. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [2] D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 59.3 (1999), p. 1758-1775. ISSN : 1550235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [3] Perdew et AL.. « Generalized gradient approximation made simple ». In : *Physical Review Letters* 77.18 (1996), p. 3865-3868. ISSN : 10797114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [4] S. DUDAREV et G. BOTTIN. « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 57.3 (1998), p. 1505-1509. ISSN : 1550235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).
- [5] I. G. BUDA et al. « Characterization of Thin Film Materials using SCAN meta-GGA, an Accurate Nonempirical Density Functional ». In : *Scientific Reports* 7.October 2016 (2017), p. 1-8. ISSN : 20452322. DOI : [10.1038/srep44766](https://doi.org/10.1038/srep44766). arXiv : [1704.07922](https://arxiv.org/abs/1704.07922). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/srep44766>.
- [6] Jochen HEYD, Gustavo E. SCUSERIA et Matthias ERNZERHOF. « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential ». In : *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (mai 2003), p. 8207-8215. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1564060>.
- [7] L. PAULING. « Nature, The Energy, The Bonds, Single Electronegativity, The Relative ». In : *J. Am. Chem. Soc.* 54.9 (1932), p. 3570. URL : <http://dx.doi.org/10.1021%5C%2Fja01348a011>.
- [8] Ning ZHANG et al. « Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes : a comprehensive first principles study ». In : *2D Materials* 5.4 (juill. 2018), p. 045004. ISSN : 2053-1583. DOI : [10.1088/2053-1583/aacfb3](https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfb3). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aacfb3>.



- [9] Yu XIE et P. R.C. KENT. « Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ (X=C, N) monolayers ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 87.23 (2013), p. 1-10. ISSN : 10980121. DOI : [10.1103/PhysRevB.87.235441](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235441). arXiv : [1306.6936](https://arxiv.org/abs/1306.6936).
- [10] Murat KURTOGLU et al. « First principles study of two-dimensional early transition metal carbides ». In : *MRS Communications* 2.4 (déc. 2012), p. 133-137. ISSN : 2159-6859. DOI : [10.1557/mrc.2012.25](https://doi.org/10.1557/mrc.2012.25). URL : <http://link.springer.com/10.1557/mrc.2012.25>.
- [11] Berna AKGENC. « New predicted two-dimensional MXenes and their structural, electronic and lattice dynamical properties ». In : *Solid State Communications* 303-304. September (déc. 2019), p. 113739. ISSN : 00381098. DOI : [10.1016/j.ssc.2019.113739](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113739).
- [12] Lin-Lin WANG et Duane D. JOHNSON. « Predicted Trends of Core-Shell Preferences for 132 Late Transition-Metal Binary-Alloy Nanoparticles ». In : *Journal of the American Chemical Society* 131.39 (oct. 2009), p. 14023-14029. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja903247x](https://doi.org/10.1021/ja903247x). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja903247x>.
- [13] Duane D. JOHNSON. « Evolutionary Algorithms Applied to Electronic-Structure Informatics ». In : *Informatics for Materials Science and Engineering*. Elsevier, 2013, p. 349-364. ISBN : 9780123943996. DOI : [10.1016/B978-0-12-394399-6.00014-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394399-6.00014-X). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-394399-6.00014-X>, <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012394399600014X>.
- [14] Guo Xu ZHANG et al. « Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids ». In : *New Journal of Physics* 20.6 (2018). ISSN : 13672630. DOI : [10.1088/1367-2630/aac7f0](https://doi.org/10.1088/1367-2630/aac7f0).
- [15] Yvon LE PAGE et Paul SAXE. « Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress ». In : *Physical Review B* 65.10 (fév. 2002), p. 104104. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.65.104104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104104). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.104104>.



- [16] Vei WANG et al. « High-Throughput Computational Screening of Two-Dimensional Semiconductors ». In : (2018), p. 1-12. arXiv : [1806.04285](https://arxiv.org/abs/1806.04285). URL : <http://arxiv.org/abs/1806.04285>.
- [17] Yanqing QIN et al. « Structural, mechanical and electronic properties of two-dimensional chlorine terminated transition metal carbides and nitrides. » In : *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 32.13 (mars 2020), p. 135302. ISSN : 1361-648X. DOI : [10.1088/1361-648X/ab6048](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6048). arXiv : [/doi.org/10.1088/1361-648x/ab6048](https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab6048) [[https:](https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab6048)]. URL : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31822646>.
- [18] Sadegh IMANI YENGEJEH et al. « Oxygen-terminated M_4X_3 MXenes with superior mechanical strength ». In : *Mechanics of Materials* 160.31 (sept. 2021), p. 103957. ISSN : 01676636. DOI : [10.1016/j.mechmat.2021.103957](https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.103957). URL : <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.103957%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167663621001976>.
- [19] Uğur YORULMAZ et al. « Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures : A first-principles investigation ». In : *Nanotechnology* 27.33 (2016). ISSN : 13616528. DOI : [10.1088/0957-4484/27/33/335702](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/33/335702).
- [20] M. RÅSANDER et M. A. MORAM. « On the accuracy of commonly used density functional approximations in determining the elastic constants of insulators and semiconductors ». In : *The Journal of Chemical Physics* 143.14 (oct. 2015), p. 144104. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.4932334](https://doi.org/10.1063/1.4932334). arXiv : [1505.02379](https://arxiv.org/abs/1505.02379). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4932334>.
- [21] Changgu LEE et al. « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene ». In : *Science* 321.5887 (juill. 2008), p. 385-388. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996). URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1157996>.
- [22] Z. H. FU et al. « Stabilization and strengthening effects of functional groups in two-dimensional titanium carbide ». In : *Physical Review B* 94.10 (sept. 2016), p. 104103. ISSN : 2469-9950. DOI : [10.1103/PhysRevB.94.104103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.104103). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.104103>.
- [23] Liping YU, Qimin YAN et Adrienn RUZSINSZKY. « Negative Poisson's ratio in 1T-type crystalline two-dimensional transition metal dichalcogenides ». In : *Nature Communications* 8.1 (août 2017), p. 15224.



- ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/ncomms15224](https://doi.org/10.1038/ncomms15224). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15224%20http://www.nature.com/articles/ncomms15224>.
- [24] Cz JASIUKIEWICZ, T. PASZKIEWICZ et S. WOLSKI. « Auxetic properties and anisotropy of elastic material constants of 2D crystalline media ». In : *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 245.3 (2008), p. 562-569. ISSN : 03701972. DOI : [10.1002/pssb.200777713](https://doi.org/10.1002/pssb.200777713).
- [25] Poulami CHAKRABORTY et al. « Manipulating the mechanical properties of Ti₂C MXene : Effect of substitutional doping ». In : *Physical Review B* 95.18 (2017), p. 1-9. ISSN : 24699969. DOI : [10.1103/PhysRevB.95.184106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184106).
- [26] Kan LUO et al. « Theoretical exploration on the vibrational and mechanical properties of M₃C₂/M₃C₂T₂ MXenes ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 120.24 (déc. 2020), p. 1-8. ISSN : 0020-7608. DOI : [10.1002/qua.26409](https://doi.org/10.1002/qua.26409). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qua.26409>.
- [27] I. R. SHEIN et A. L. IVANOVSKII. « Graphene-like titanium carbides and nitrides $Ti_{n+1}C_n$, $Ti_{n+1}N_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) from de-intercalated MAX phases : First-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability ». In : *Computational Materials Science* 65 (2012), p. 104-114. ISSN : 09270256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2012.07.011](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.07.011). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.07.011>.
- [28] S. BAE et al. « Electronic and magnetic properties of carbide MXenes—the role of electron correlations ». In : *Materials Today Advances* 9 (2021), p. 100118. ISSN : 25900498. DOI : [10.1016/j.mtadv.2020.100118](https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100118). URL : <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100118>.
- [29] Jianwei SUN, Adrienn RUZSINSZKY et Johnp PERDEW. « Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional ». In : *Physical Review Letters* 115.3 (juill. 2015), p. 036402. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.115.036402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402). arXiv : [1504.03028](https://arxiv.org/abs/1504.03028). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.036402>.
- [30] Zeng-hui YANG et al. « More realistic band gaps from meta-generalized gradient approximations : Only in a generalized Kohn-Sham scheme ». In : *Physical Review B* 93.20 (mai 2016), p. 205205. ISSN : 2469-



9950. DOI : [10.1103/PhysRevB.93.205205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205205). arXiv : [1603.00512](https://arxiv.org/abs/1603.00512). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205205>.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons effectué des calculs de premier principe, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin avec diverses approximations, telles que : PBE, PBE+U, SCAN et HSE06, telles qu'implémentées dans le code VASP. Nous avons étudié deux types de matériaux bidimensionnels : les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) dopées par des métaux de transition $3d$, et les carbures de métaux de transition (MXenes).

Dans la première partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche FeTe_2 dopée par les métaux de transition V, Mn et Co, à une concentration de 6.25%, afin de voir l'effet du dopage sur les différentes propriétés physiques de cette monocouche. Cette étude a été menée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin, en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA+U, où U est la correction d'Hubbard.

Les résultats obtenus de l'étude des propriétés structurales montrent que toutes les monocouches sont stables, d'après les calculs de leurs énergies de formation, de sorte que le dopage dans des conditions riches en Te est plus préférable que celui dans des conditions riches en Fe. De plus, la substitution de l'impureté Mn dans la monocouche FeTe_2 , dans chaque environnement, en fait d'elle la plus stable thermodynamique. L'analyse des courbes de structures de bandes d'énergie montre que toutes les monocouches étudiées sont semi-métalliques, car elles ont un caractère métallique pour les états de spin-up et un caractère semi-conducteur à gap indirect pour les états de spin-down, avec des valeurs calculées des énergies de bandes interdites qui sont devenues plus grandes dans les monocouches dopées par rapport à celle de la monocouche pure. Plus encore, l'examen des structures de bandes



d'énergie des monocouches dopées élucident qu'elles sont plus aplaties par rapport à celles de la monocouche pure, suggérant ainsi que les propriétés de transport d'électrons des systèmes dopés ont été améliorées.

Concernant les résultats obtenus de l'étude des propriétés magnétiques, nous remarquons que le dopage de la monocouche FeTe_2 par les métaux de transition V, Mn et Co a amélioré ses propriétés magnétiques en augmentant les valeurs des moments magnétiques totaux des monocouches dopées par rapport à celle de la monocouche pure. Enfin, l'analyse des courbes de densités d'états des monocouches dopées montre que les orbitales atomiques constituant les états électroniques autour du niveau de Fermi sont formées à partir de l'hybridation entre les orbitales V/Mn/Co- $3d$ et l'orbitale Te- $5p$.

Dans la deuxième partie de cette thèse, consacrée à l'étude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des monocouches MXenes M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Hf}$ et W), à l'état fondamental, nous avons utilisé diverses approximations pour le calcul de ces propriétés. L'étude des propriétés structurales est réalisée en utilisant les approximations PBE, PBE+U et SCAN et les résultats obtenus montrent que tous les MXenes étudiés sont stables. De plus, l'étude des propriétés mécaniques, en utilisant les mêmes approximations, montre que les MXenes M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Mo}$ et W) sont mécaniquement stables et élastiquement isotropes. Plus encore, l'étude des propriétés électroniques réalisée par la fonctionnelle HSE06, en plus des précédentes fonctionnelles, montre que tous les MXenes étudiés sont métalliques et que les MXenes Hf_4C_3 , Ti_4C_3 et Zr_4C_3 du groupe IV sont magnétiques dans leurs états fondamentaux.

En résumé, les résultats issus de l'investigation des monocouches de FeTe_2 dopées avec des métaux de transition (V, Mn et Co), ainsi que de l'étude des MXenes M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Hf}$ et W), ont permis d'avoir une idée sur les propriétés physiques distinctes de ces matériaux bidimensionnels ce qui ouvrira certainement de nouvelles perspectives pour de futures études expérimentales et théoriques pour d'autres matériaux.

Articles

5.1 Article 1

Hosayn Chibani, Hakima Yahy, and Chaouki Ouettar. "Tuning the magnetic properties of FeTe₂ monolayer doped by (TM : V, Mn, and Co)." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 552 (2022) : 169204.



Research articles

Tuning the magnetic properties of FeTe₂ monolayer doped by (TM: V, Mn, and Co)

Hosayn Chibani*, Hakima Yahi, Chaouki Ouettar

Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria



ARTICLE INFO

Keywords:
FeTe₂ monolayer
Spintronics
TM doping
First-principle calculation

ABSTRACT

Based on density-functional calculations with Hubbard U correction for onsite Coulomb interactions, the structural, electronic, and magnetic properties of V, Mn, and Co-doped FeTe₂ monolayers were investigated. Doping is more preferred in Fe-rich conditions than in Te-rich conditions, while Mn inclusion is the most thermodynamically stable in any environment, according to the formation energy. In all doped systems, the energy bandgap was widened, and the electron transport properties were improved. According to our predictions, the V, Mn, Co-doped FeTe₂ monolayers are half metal in their ground states with enhanced magnetic moments. These V, Mn, and Co-doped FeTe₂ monolayers with interesting electronic and magnetic properties can achieve novel spintronic functionalities.

1. Introduction

Since the discovery of graphene, several types of two-dimensional (2D) materials have been synthesized experimentally, including phosphorene, silicene, and Mxene. Because of quantum confinement, these materials have a plethora of physical properties that have attracted scientific research interest owing to their potential to develop high-performance electronic devices [1–3]. Transition metal dichalcogenides (TMDCs) are a kind of two-dimensional materials that have a layered hexagonal (space group $P6_3/mmc$) graphene-like structure with the chemical formula MX₂ (M = transition metal, X = chalcogene) [4], they exhibit various conducting properties, such as those of conductors, semiconductors, insulators and even those of superconductors [5–9]. Despite the fact that ferromagnetism has been observed in VSe₂ [10], and MnSe₂ [11] monolayers, the majority of them exhibit nonmagnetic behavior that limits their application in spintronics. Many approaches, such as strain [12–15], lateral, and vertical heterostructures with different materials [16,17], chemical functionalization [18] have been used to tune their properties. Beyond these approaches, the doping strategy is considered the most successful for tailoring their magnetic properties, as evidenced by theoretical [19–23], and experimental [24–26] researches.

FeTe₂ layered iron di-tellurides have recently sparked the interest of academics as a novel type of 2D magnetic material because of the intrinsic ferromagnetism that was identified using first-principles calculations with GGA approximation [20,27], GGA+U, and HSE approximations revealed that FeTe₂ is a half-metal with a magnetic

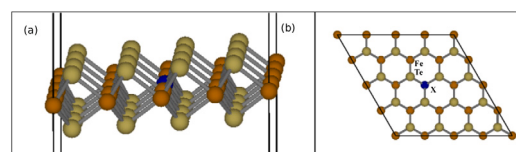


Fig. 1. Side (a), and top (b) views of the crystal structure of doped FeTe₂ monolayer.

moment of $2 \mu_B$ [28]. Furthermore, a symmetry-breaking phase of FeTe₂ was revealed using first-principle calculations, demonstrating ferromagnetism with Curie temperature T_c exceeding 423 K [29], which promises that FeTe₂ can be used in spintronics applications. However, there is a lack of scientific studies on the effect of doping on the properties of a FeTe₂ monolayer, which prompted us to study the effect of 3d transition metal V, Mn, and Co doping on the structural, electronic, and magnetic properties of a FeTe₂ monolayer.

In this research, the structural, electronic, and magnetic properties of V, Mn, Co-doped FeTe₂ monolayers were studied using first-principle calculations due to their great importance in spintronic applications.

2. Methodology

Spin-polarized density functional theory (DFT) was done using VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [30] with its augmented-plane wave (PAW) potential database [31]. The generalized gradient

* Corresponding author.

E-mail address: chibani.hosayn@univ-guelma.dz (H. Chibani).

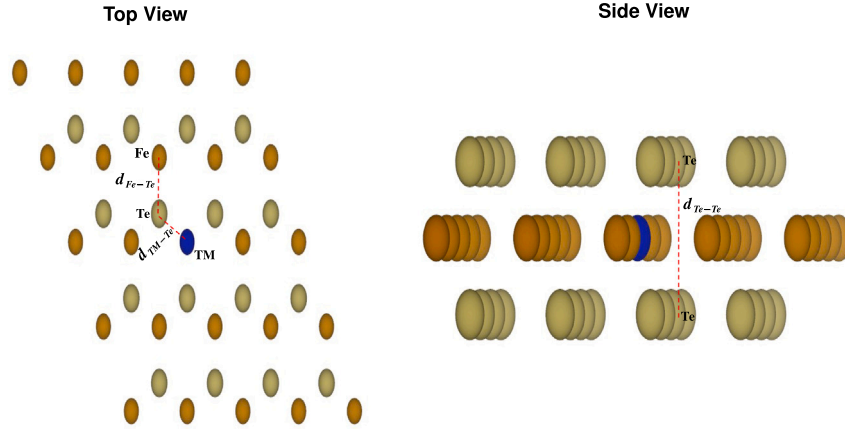


Fig. 2. Top view (left) and side view (right) of the bond length measurement given in Table 2 of pure and 3d TM-doped FeTe₂ monolayers.

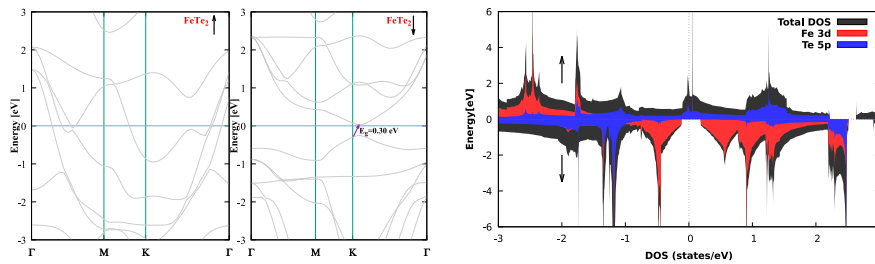


Fig. 3. Energy band structures (left), and density of states (right) of pristine FeTe₂ monolayer.

approximation (GGA), in the Perdew–Burke–Ernzerhof [32] (PBE) functional form with Hubbard U correction for on-site Coulomb interactions was utilized to assess electron exchange and correlation effects [33]. The U values used for the Fe, Co, Mn, and V atoms were 4, 3.3, 4, and 3.1, respectively [34]. Taking the size effect into consideration, a supercell $4 \times 4 \times 1$ of FeTe₂ was adopted, with one Fe atom replaced by one Co, Mn, or V atom as shown in Fig. 1. The perpendicular vacuum was fixed to 15 Å to eliminate interlayer interactions, and the energy cut-off for plane wave expansion was set to 700 eV. Gamma-centered Monkhorst–Pack scheme [35] was used to produce a k-point mesh for integration across the first Brillouin zone with $4 \times 4 \times 1$ and $13 \times 13 \times 1$ k-point grids for relaxation and density of states calculations, respectively. Forces were relaxed until -0.01 eV/atom, and the energy convergence criteria were 10^{-6} eV. The ferromagnetic stability was investigated by calculating the energy difference between FM and NM; $E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$, and FM and AFM $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ states, as detailed in Table 1. The values reported in Table 1 are all negative, indicating that the ferromagnetic order is the most stable, hence it is adopted in all calculations.

3. Results

3.1. Formation energy

The formation energy was calculated using the following equation to estimate monolayer stability [36]:

$$E_{\text{for}} = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) - \sum_i n_i \eta_i + E_{\text{corr}}$$

where $E(\text{doped})$ and $E(\text{pure})$ represent the total energies of the doped and pristine monolayers, respectively. n_i is the number of atoms added or removed from the original supercell to create the defect, η_i is the chemical potential of those atoms, E_{corr} is an energy term expressing the finite size effect due to the use of the supercell approach, the Kumagai and Oba (KO) [37] method has been adopted to calculate

Table 1

Calculated energy difference between FM and NM state is $E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$, and between FM and AFM state is $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, the formation energy E_{for} calculated for different dopant conditions on the FeTe₂ monolayer.

	$E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$ (eV)	$E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ (eV)	Formation energy (eV)	
			Te-rich	Fe-rich
V-doped	-19.54	-3.65	4.33	1.90
Mn-doped	-23.39	-6.07	0.93	0.59
Co-doped	-20.64	-0.25	5.08	2.32

this term as implemented in the Spinney package [38]. Since the synthesized components influence the estimated dopant substitution energy, therefore, we have studied two borderline situations: conditions rich in Fe and rich in Te. Therefore, under Fe-rich conditions, the total energy of a single Fe atom in its bulk phase was used to calculate η_{Fe} ; on the other hand, in Te-rich conditions, η_{Fe} was determined by $\eta_{\text{Fe}} = \eta_{\text{FeTe}_2} - 2\eta_{\text{Te}}$; which is the energy difference between one FeTe₂ unit cell and Te bulk structure. The chemical potential η_{TM} of a dopant transition metal was determined from the bulk phase. The computed formation energies, reported in Table 1, reveal that the integration of TM impurities in the host FeTe₂ monolayers is thermodynamically favored under Fe-rich conditions than those Te-rich. Moreover, the lowest estimated value was found for the Mn-doped FeTe₂ monolayer, suggesting that the substitution by Mn is the most favorable.

3.2. Optimized crystal structure

Previous theoretical studies have demonstrated that FeTe₂ monolayer crystallizes in the trigonal prismatic H-phase [28,39], which has already been shown experimentally [40], with the Fe layer sandwiched between two Te layers, as shown in Fig. 1. According to our results, the relaxed structure parameters show some changes due to 3d TM substitution, but the crystal structure remains unchanged from the

Table 2

Relaxed structural parameters of pure and 3d TM doped $4 \times 4 \times 1$ FeTe₂ monolayer. The d_{TM-Te} represents the bond length between the dopant atom (TM=V, Mn, and Co) and the nearest Te atoms.

	a (Å)	d_{Fe-Te} (Å)	d_{TM-Te} (Å)	d_{Te-Te} (Å)	Angles (°)		
					α	β	γ
Pristine	14.23	2.63	–	3.27	90	90	120
V-doped	14.30	2.61	2.70	3.40	90	90	120
Mn-doped	14.31	2.62	2.66	3.26	90	90	120
Co-doped	15.39	2.77	2.60	3.01	90	90	120

pristine monolayer, as depicted in Table 2. The length of the bond d_{TM-Te} between the 3d TM and Te atoms reveals that d_{Co-Te} has the smallest value, indicating the existence of a strong bonding (see Fig. 2).

3.3. Electronic and magnetic properties of pristine FeTe₂

We have computed the electronic and magnetic properties of pure FeTe₂ monolayer to examine the doping influence when it will be doped. The calculated band structures and densities of states (DOS) are illustrated in Fig. 3, and the magnetic moments are reported in Table 3. The energy band structures, shown in Fig. 3, exhibit metallic behavior for the spin-up channel; however, the indirect bandgap of 0.30 eV for the spin-down one suggests that FeTe₂ is a semiconductor in this one. As a result, FeTe₂ monolayer is half-metallic with a total magnetic moment $\mu_{tot} = 32 \mu_B$ as shown in Table 3. This result has previously been reported for FeTe₂ unit-cell [28].

The partial density of states (PDOS) depicted in Fig. 3, show that the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) edges are mainly obtained from Fe-3d, and Te-5p states, indicating the existence of hybridization between them.

3.4. Electronic and magnetic properties of TM doped FeTe₂

Fig. 4 illustrates the energy band structures of V, Mn, and Co-doped FeTe₂ monolayers. All doped systems exhibit metallic behavior for the spin-up states because they cross the Fermi level; however, a semiconducting behavior is observed for the spin-down ones due to the existence of an indirect band gap energy around the Fermi level, situated at M point for Co-doped FeTe₂ and K point for V and Mn-doped FeTe₂. Thus, the half-metallic feature is also present in all doped monolayers, making them potential candidates for spintronic applications. The calculated indirect band gaps for spin-down channels are 0.87 eV for Co-doped FeTe₂, 0.66 eV for V-doped FeTe₂, and 0.60 eV for Mn-doped FeTe₂. The energy bandgap was widened in all doped systems due to the incorporation of the 3d TM in the pristine FeTe₂ supercell. Furthermore, the flatness of energy bands indicates that the electronic transport qualities have substantially increased [41]. In detail, Co-doped shows a metallic character for the spin-up channel and a semiconducting character for the spin-down one with a bandgap of 0.87 eV at M point. Similarly, for V and Mn-doped cases, the metallic character was maintained for spin-up channels, while the semiconducting character was maintained for spin-down ones, with band gaps located at K point of 0.66 eV, and 0.60 eV values, respectively, resulting in 100% percent spin polarization. Thus, the half-metallic feature was present in all doped cases, making doped FeTe₂ monolayers potential candidates for spintronic applications, such as spin valves.

Other crystal systems, such as La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, CrO₂, and Heusler compounds, have reported such half-metallicity with small bandgap (100 meV) [42,43]. Si et al. predicted that carbide MXene Cr₂C can also be half-metallic; however, the half-metallicity is only sustained for underterminated surfaces [44]. Recently, nitride MXene Mn₂NT_x (T=O, F, and OH) was reported to show robust half-metallic behavior for uniformly terminated surfaces, which is experimentally hard to control, therefore the impact of mixed termination is yet unclear [45].

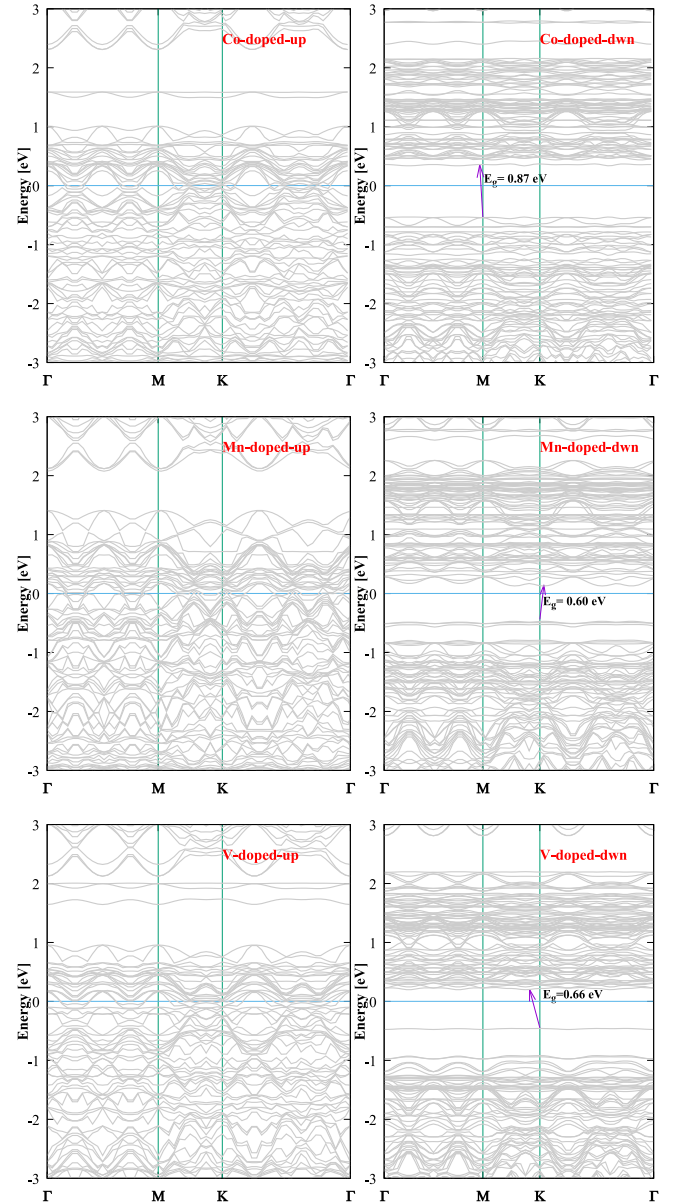


Fig. 4. Band structures of Co, Mn, and V-doped FeTe₂ monolayers. The horizontal blue line represents the Fermi level.

We have also calculated magnetic properties to investigate the influence of TM atoms doping on FeTe₂ monolayers. The total magnetic moments reported in Table 3, are $57 \mu_B$, $57 \mu_B$, and $53 \mu_B$ for V, Mn, and Co-doped FeTe₂ monolayers, respectively, and on-site magnetic moments are $-0.24 \mu_B$, $4.33 \mu_B$, and $-0.46 \mu_B$ for V, Mn, and Co TM atoms, respectively. We can also see from the values reported in Table 3 that there is antiferromagnetic coupling between the dopant atom and the nearest Fe atoms, with tiny magnetic moments on the nearest Te atoms in the V and Co-doped cases. However, in the Mn-doped case, the coupling is ferromagnetic between Mn and the nearest Fe atoms, while it is antiferromagnetic between the Mn atom and the nearest Te atoms. We have also calculated the density of states (DOS), as depicted in Fig. 5, to investigate the ferromagnetic behavior of doped FeTe₂ monolayers. From this figure, we can notice that under the crystal field with D_{3h} symmetry in H-FeTe₂, the five Fe_{3d} orbitals are split into a single state $a'_1(dz^2)$ and two twofold degenerate states $e'(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ and $e''(d_{xz}, d_{yz})$, and Te_p orbitals are split into a single p_z state and a doubly degenerate $p_{(x,y)}$ state [46]. For Co-doped case, the states

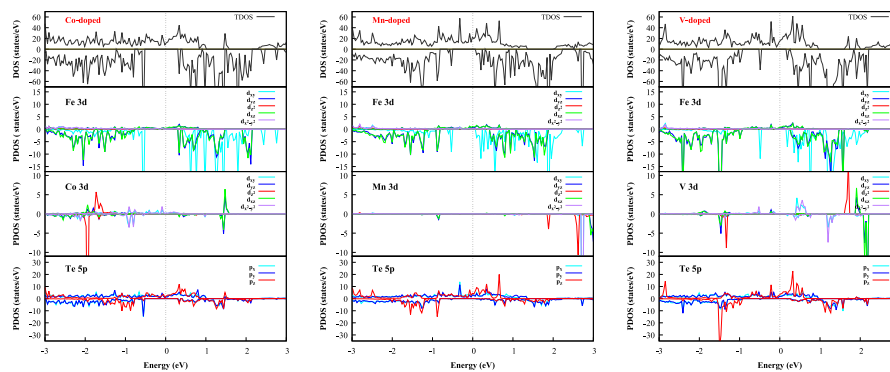


Fig. 5. The total and partial densities of states (TDOS/PDOS) of Co, Mn, and V-doped FeTe₂ monolayers. The vertical dotted line indicates the Fermi level, which is set to zero.

Table 3

Calculated total magnetic moment (μ_{tot}), magnetic moments of dopant TM (μ_X) and its nearest neighbors Fe (μ_{Fe}) and Te (μ_{Te}) atoms.

Monolayer	$\mu_{tot}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}(\mu_B)$	$\mu_X(\mu_B)$	$\mu_{Te}(\mu_B)$
Undoped supercell	32	3.19	–	–0.008
V-doped	57	3.45	–0.24	0.01
Mn-doped	57	3.39	4.33	–0.11
Co-doped	53	3.48	–0.46	–0.04

located below the Fermi level in the spin-up channel are made up of hybridization between Co-3d and Te-5p orbitals. However, the states located beyond the Fermi level are made of Fe-3d and Co-3d hybridized with Te-5p, but there are no occupied states in the spin-down channel until higher energies. For Mn-doped case, in the spin-up channel around Fermi level, the states are constituted by the hybridization between Te-5p and $e''(d_{xz}, d_{yz})$ of Fe-3d, whereas for the spin-down channel, the states are composed purely of $a'_1(dz^2)$ orbital of Fe-3d. For V-doped case, the states around the Fermi level for the majority channel are formed by the contribution from Fe-3d, V-3d, and Te-5p; however, for the minority channel states, they are made up mostly from Fe-3d and V-3d orbitals.

4. Conclusion

In summary, the structural, electronic, and magnetic properties of V, Mn, and Co-doped FeTe₂ monolayers have been investigated using thorough first-principle calculations. Our findings show that all doped systems retain the original crystal structure of the FeTe₂ monolayer, with minor lattice distortion due to the substitution of impurity atoms. The calculated formation energies reveal that all doped systems are energetically favorable with better stability under Fe-rich conditions. Additionally, the energy bandgaps were widened in all doped cases, and the flat bands found imply that 3d TM doping has improved electronic transport properties. Furthermore, a half-metallic character was found in all doped systems with an enhancement of the total magnetic moment. Due to these properties, 3d transition-metal doped FeTe₂ monolayers are appealing materials for spintronic devices.

CRediT authorship contribution statement

Hosayn Chibani: Writing – reviewing and editing, Visualization, Conceptualization, Software. **Hakima Yah:** Supervision, Reviewing and editing. **Chaouki Ouettar:** Visualization, Software.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The reported computations were carried out at the High Performance Computing Center at Université 8 Mai 1945 Guelma. We thank Pr. Kamel Zanat (Université 8 Mai 1945, Guelma) for help and valuable discussions.

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (5696) (2004) 666–669.
- [2] C. Gong, X. Zhang, Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices, *Science* 363 (6428) (2019) <http://dx.doi.org/10.1126/science.aav4450>.
- [3] V.P. Ningrum, B. Liu, W. Wang, Y. Yin, Y. Cao, C. Zha, H. Xie, X. Jiang, Y. Sun, S. Qin, X. Chen, T. Qin, C. Zhu, L. Wang, W. Huang, Recent advances in two-dimensional magnets: Physics and devices towards spintronic applications, *Research* 2020 (2020) 1–19, <http://dx.doi.org/10.34133/2020/1768918>.
- [4] J. Ribeiro-Soares, R.M. Almeida, E.B. Barros, P.T. Araujo, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 90 (11) (2014) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.115438>, arXiv:1407.1226.
- [5] M.M. Ugeda, A.J. Bradley, S.F. Shi, F.H. Da Jornada, Y. Zhang, D.Y. Qiu, W. Ruan, S.K. Mo, Z. Hussain, Z.X. Shen, F. Wang, S.G. Louie, M.F. Crommie, Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor, *Nature Mater.* 13 (12) (2014) 1091–1095, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4061>.
- [6] Y.T. Hsu, A. Vaezi, M.H. Fischer, E.A. Kim, Topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nature Commun.* 8 (2017) <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms14985>, arXiv:1606.00857.
- [7] C. Heil, S. Poncé, H. Lambert, M. Schlipf, E.R. Margine, F. Giustino, Origin of superconductivity and latent charge density wave in NbS₂, *Phys. Rev. Lett.* 119 (8) (2017) 1–6, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.087003>, arXiv:1708.01487.
- [8] Y. Zhang, T.R. Chang, B. Zhou, Y.T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.T. Jeng, S.K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, Z.X. Shen, Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂, *Nature Nanotechnol.* 9 (2) (2014) 111–115, <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.277>, arXiv:1401.3386.
- [9] Y. Liu, Y. Gao, S. Zhang, J. He, J. Yu, Z. Liu, Valleytronics in transition metal dichalcogenides materials, *Nano Res.* 12 (11) (2019) 2695–2711, <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-019-2497-2>.
- [10] M. Bonilla, S. Kolekar, Y. Ma, H.C. Diaz, V. Kalappattil, R. Das, T. Eggers, H.R. Gutierrez, M.H. Phan, M. Batzill, Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates, *Nature Nanotechnol.* 13 (4) (2018) 289–293, <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-018-0063-9>.
- [11] D.J. O'Hara, T. Zhu, A.H. Trout, A.S. Ahmed, Y.K. Luo, C.H. Lee, M.R. Brenner, S. Rajan, J.A. Gupta, D.W. McComb, R.K. Kawakami, Room temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial manganese selenide films in the monolayer limit, *Nano Lett.* 18 (5) (2018) 3125–3131, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00683>.
- [12] K. He, C. Poole, K.F. Mak, J. Shan, Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS₂, *Nano Lett.* 13 (6) (2013) 2931–2936, <http://dx.doi.org/10.1021/nl4013166>.
- [13] P. Johari, V.B. Shenoy, Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains, *ACS Nano* 6 (6) (2012) 5449–5456, <http://dx.doi.org/10.1021/nn301320r>, URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn301320r>.

- [14] H. Shi, H. Pan, Y.W. Zhang, B.I. Yakobson, Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer MoS₂ and WS₂, *Phys. Rev. B* 87 (15) (2013) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155304>, arXiv:1211.5653.
- [15] Z. Dai, L. Liu, Z. Zhang, Strain engineering of 2D materials: Issues and opportunities at the interface, *Adv. Mater.* 31 (45) (2019) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201805417>.
- [16] P. Liu, B. Xiang, 2D Hetero-structures based on transition metal dichalcogenides: fabrication, properties and applications, *Sci. Bull.* 62 (16) (2017) 1148–1161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scib.2017.08.007>.
- [17] M.C. Wang, C.C. Huang, C.H. Cheung, C.Y. Chen, S.G. Tan, T.W. Huang, Y. Zhao, Y. Zhao, G. Wu, Y.P. Feng, H.C. Wu, C.R. Chang, Prospects and opportunities of 2D van der waals magnetic systems, *Ann. Phys.* 532 (5) (2020) 1–19, <http://dx.doi.org/10.1002/andp.201900452>.
- [18] Z. Li, S.L. Wong, Functionalization of 2D transition metal dichalcogenides for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C* 70 (2017) 1095–1106, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.039>.
- [19] K.O. Obodo, C.N.M. Ouma, J.T. Obodo, M. Braun, D. Bessarabov, First principles study of single and multi-site transition metal dopant ions in MoS₂ monolayer, *Comput. Condensed Matter* 21 (2019) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00419>.
- [20] W. Chen, J. min Zhang, Y. zhuang Nie, Q. lin Xia, G. hua Guo, Electronic structure and magnetism of MTe₂ (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni) monolayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 508 (November 2019) (2020) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166878>.
- [21] L.Y. Hu, L.F. Yu, H. Yang, X. Xu, F. Wang, X.H. Xu, Room-temperature ferromagnetism enhancement in Fe-doped VSe₂ nanosheets synthesized by a chemical method, *Rare Metals* 40 (9) (2021) 2501–2507, <http://dx.doi.org/10.1007/s12598-021-01740-1>.
- [22] X.L. Fan, Y.R. An, W.J. Guo, Ferromagnetism in transitional metal-doped MoS₂ monolayer, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (1) (2016) <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1376-y>.
- [23] X. Zhao, C. Xia, T. Wang, X. Dai, Electronic and magnetic properties of X-doped (X=Ti, Zr, Hf) tungsten disulphide monolayer, *J. Alloys Compd.* 654 (2016) 574–579, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.160>.
- [24] M. Habib, Z. Muhammad, R. Khan, C. Wu, Z. ur Rehman, Y. Zhou, H. Liu, L. Song, Ferromagnetism in CVD grown tungsten diselenide single crystals with nickel doping, *Nanotechnology* 29 (11) (2018) <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aaa63e>, arXiv:1004.0546.
- [25] Z.C. Xiang, Z. Zhang, X.J. Xu, Q. Zhang, Q.B. Wang, C. Yuan, Room-temperature ferromagnetism in Co doped MoS₂ sheets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (24) (2015) 15822–15828, <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp01509j>.
- [26] L. Loh, Z. Zhang, M. Bosman, G. Eda, Substitutional doping in 2D transition metal dichalcogenides, *Nano Res.* 14 (6) (2021) 1668–1681, <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-020-3013-4>.
- [27] M. Aras, Ç. Kılıç, S. Ciraci, Planar heterostructures of single-layer transition metal dichalcogenides: Composite structures, schottky junctions, tunneling barriers, and half metals, *Phys. Rev. B* 95 (7) (2017) 1–9, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.075434>.
- [28] M. Aras, Ç. Kılıç, S. Ciraci, Magnetic ground state in FeTe₂VS₂, and NiTe₂ monolayers: Antiparallel magnetic moments at chalcogen atoms, *Phys. Rev. B* 101 (5) (2020) 54429, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.101.054429>.
- [29] L. Liu, S. Chen, Z. Lin, X. Zhang, A symmetry-breaking phase in two-dimensional FeTe₂ with ferromagnetism above room temperature, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (18) (2020) 7893–7900, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01911>.
- [30] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (16) (1996) 11169–11186, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [31] D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (3) (1999) 1758–1775, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865–3868, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [33] S. Dudarev, G. Botton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study, *Phys. Rev. B* 57 (3) (1998) 1505–1509, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [34] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework, *Phys. Rev. B* 73 (19) (2006) 1–6, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>.
- [35] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (12) (1976) 5188–5192, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [36] S. Zhang, J. Northrup, Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion, *Phys. Rev. Lett.* 67 (17) (1991) 2339–2342, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2339>, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2339>.
- [37] Y. Kumagai, F. Oba, Electrostatics-based finite-size corrections for first-principles point defect calculations, *Phys. Rev. B* 89 (19) (2014) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.195205>, arXiv:1402.1226.
- [38] M. Arrighoni, G.K. Madsen, Spinney: Post-processing of first-principles calculations of point defects in semiconductors with python, *Comput. Phys. Comm.* 264 (2021) 107946, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2021.107946>, arXiv:arxiv.org/pdf/2007.04033.pdf, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2339>, <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001046521000709>.
- [39] X. Sui, T. Hu, J. Wang, B.L. Gu, W. Duan, M.S. Miao, Voltage-controllable colossal magnetocrystalline anisotropy in single-layer transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 96 (4) (2017) 1–5, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041410>, arXiv:1706.03521.
- [40] H. Wu, Z. Feng, A. Pal, H. Dong, C. Jing, K. Wang, S. Zhang, W. Deng, S. Li, J. Feng, J. Chen, Y. Chen, J. Si, J.-Y. Ge, S. Cao, B. Chen, J. Zhang, Evolution of temperature-induced isostructural phase transition in a newly grown layered FeTe₂ single crystal, *Chem. Mater.* (2021) <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00467>.
- [41] K. Octavian, E.H. Hasdeo, Non-universal scaling of thermoelectric efficiency in 3D and 2D thermoelectric semiconductors, *Adv. Natural Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (1) (2011) <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/abe93c>, arXiv:2011.06321.
- [42] J.M. Coey, M. Venkatesan, Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited), *J. Appl. Phys.* 91 (10 I) (2002) 8345–8350, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1447879>.
- [43] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, M. Kläui, Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co₂MnSi, *Nature Commun.* 5 (May) (2014) 1–5, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4974>.
- [44] C. Si, J. Zhou, Z. Sun, Half-metallic ferromagnetism and surface functionalization-induced metal-insulator transition in graphene-like two-dimensional Cr₂C crystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (31) (2015) 17510–17515, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b05401>.
- [45] H. Kumar, N.C. Frey, L. Dong, B. Anasori, Y. Gogotsi, V.B. Shenoy, Tunable magnetism and transport properties in nitride MXenes, *ACS Nano* 11 (8) (2017) 7648–7655, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b02578>.
- [46] Y. Yue, First-principles studies of the magnetic anisotropy of monolayer VS₂, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (5) (2017) 1201–1206, <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-016-3918-z>.



5.2 Article 2

Hosayn Chibani, Hakima Yah, Nafeesa Arshad, and Chaouki Ouettar. "Revealing structural, mechanical, and electronic properties of M_4C_3 ($M = \text{Sc, Ti, Zr, Mo, Hf, and W}$) MXene monolayers based on first-principle calculations." *Computational Condensed Matter* 32 (2022) : e00713.



Regular article

Revealing structural, mechanical, and electronic properties of M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf,$ and W) MXene monolayers based on first-principle calculations

Hosayn Chibani ^{a,*}, Hakima Yahi ^a, Nafeesa Arshad ^b, Chaouki Ouettar ^a

^a Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria

^b Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China



ARTICLE INFO

Dataset link: <https://data.mendeley.com/datasets/mxwx36drvd/draft?a=7628ae6b-bbcb-41d4-ae26-e5c145fd50a4>

Keywords:

M_4C_3 MXenes
DFT
Mechanical properties
Electronic properties
2D materials

ABSTRACT

Two-dimensional transition metal carbides and nitrides, known as MXenes, have recently attracted particular attention because of their different properties and promising applications. Herein, we report a computational study of the structural, mechanical, and electronic properties of MXene, M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf,$ and W) monolayers through density functional theory calculations using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals. We found that M_4C_3 ($M = Sc, Mo,$ and W) MXenes are mechanically stable and elastically isotropic with comparable mechanical strength to graphene. Furthermore, all systems are structurally stable and show metallic behavior with group IV based MXenes showing magnetism in their ground states for all levels of approximations. Our results can thus provide a theoretical basis for the study and further development of applications based on MXenes.

1. Introduction

The study of two-dimensional (2D) materials has become one of the most interesting research topics not only for their application in engineering and industry, but also for their different properties compared to their three-dimensional counterparts [1,2]. These unique properties are attributed to quantum confinement effects at two dimensions. In the last decade, many 2D materials have been fabricated using mechanical exfoliation, like hexagonal BN [3], transition metal dichalcogenides (e.g., VS_2 , MoS_2) [4,5], and silicene [6]. These materials are considered layered solids due to van der Waals interactions between adjacent layers, making mechanical exfoliation possible; however, the manufacturing process on an industrial scale is still challenging, and finding materials with a handy and efficient manufacturing process is in high demand [7].

Recently, MXenes, a new 2D transition metal carbide, nitride, and carbonitride compounds were prepared from their $M_{n+1}AX_n$ phase precursors by selective etching [8]. Bare MXenes have a general chemical formula of $M_{n+1}X_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), where M is transition metal atom, and X is carbon (C) and/or nitrogen (N) atom, which adopt the structure depicted in Fig. 1, and they have many possible compositions of more than 30 experimentally synthesized compounds, not to mention surface termination, which adds orders of magnitude to the number

of possible compositions, making them the largest 2D material family [9,10]. Furthermore, MXenes have opened a new era for practical applications of 2D materials in current technologies, such as energy storage, optoelectronic, and electromagnetic interference shielding, and their biocompatibility and low cytotoxicity make them ideal for cancer therapy [11–16].

Although numerous studies have been devoted to study the electronic, optical, magnetic, and mechanical properties of various MXene systems [17–19], few of them have examined the properties of bare M_4C_3 MXenes. Khaledialidusti et al. predicted the synthesis of new ternary transition metal carbides Ti_4C_3 , Zr_4C_3 , and Hf_4C_3 from their MAX phase using high-throughput density functional theory (DFT) [20]. Frey et al. achieved the same results through machine learning based on data extracted from density functional theory calculations to predict the synthesizability of Hf_4C_3 , Sc_4C_3 , Mo_4C_3 , W_4C_3 , and Zr_4C_3 transition metal carbides [21]. Based on the previous discussion, we believe that a thorough study of these newly predicted MXenes is imperative.

In this work, we systematically investigate the structural, mechanical, and electronic properties of six different M_4C_3 MXene carbides with different transition metals (Sc, Ti, Zr, Mo, Hf, and W) using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals. We focused our study of the mechanical properties on nonmagnetic M_4C_3 since the strain-energy

* Corresponding author.

E-mail address: chibani.hosayn@univ-guelma.dz (H. Chibani).

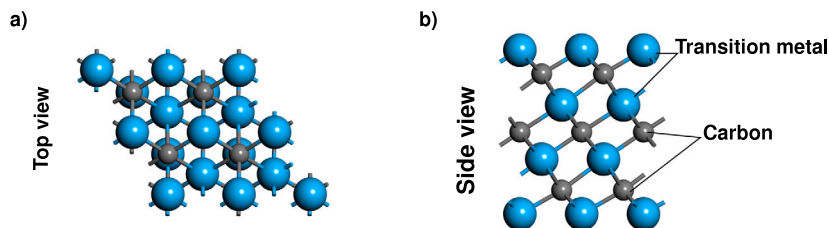


Fig. 1. (a) Top (left) and (b) side (right) views of M_4C_3 MXene monolayer structure.

Table 1

Calculated equilibrium lattice parameters a and b , thickness of the monolayer d , M–C bond length between transition metal atom and carbon atom, and cohesive energy E_{coh} of studied M_4C_3 MXenes in comparison with previous theoretical results.

M_4C_3		$a = b$ (Å)	d (Å)	M–C (Å)	E_{coh} (eV/atom)
Sc_4C_3	PBE	3.41110	7.462	2.521	6.758
	PBE + U	3.46165	7.504	2.555	6.496
	SCAN	3.41482	7.413	2.519	7.264
Ti_4C_3	PBE	3.09307	7.152	2.257	8.288
	PBE + U	3.11666	7.214	2.270	7.800
	SCAN	3.08313	7.145	2.240	8.718
	Theo	(3.09 [22], 3.0868 [23])	(7.15 [22], 7.142 [24])	–	–
Zr_4C_3	PBE	3.35648	7.842	2.454	8.455
	PBE + U	3.38057	7.924	2.467	8.095
	SCAN	3.33304	7.841	2.432	9.056
Mo_4C_3	PBE	3.07667	7.237	2.212	9.671
	PBE + U	3.08175	7.271	2.218	9.030
	SCAN	3.06085	7.223	2.201	9.984
Hf_4C_3	PBE	3.29551	7.752	2.405	8.558
	PBE + U	3.32159	7.876	2.418	8.221
	SCAN	3.26483	7.722	2.390	9.175
W_4C_3	PBE	3.08644	7.256	2.188	9.767
	PBE + U	3.07394	7.356	2.198	8.675
	SCAN	3.06494	7.164	2.162	10.124

Table 2

Elastic constants and mechanical properties of the M_4C_3 calculated with PBE, PBE + U, and SCAN functionals.

M_4C_3		C_{11} (N m ⁻¹)	C_{12} (N m ⁻¹)	G^{2D} (N m ⁻¹)	E^{2D} (N m ⁻¹)	ν^{2D}
Sc_4C_3	PBE	175.506	44.980	65.236	163.978	0.256
	PBE + U	167.467	47.324	60.071	154.094	0.282
	SCAN	176.352	53.106	61.623	160.359	0.301
Mo_4C_3	PBE	282.564	9.573	136.495	282.240	0.034
	PBE + U	297.742	27.297	135.222	295.239	0.092
	SCAN	360.026	-35.716	197.871	356.482	-0.099
W_4C_3	PBE	297.143	8.793	144.175	296.882	0.029
	PBE + U	334.493	-6.664	170.578	334.361	-0.020
	SCAN	446.625	-109.678	278.151	419.691	-0.245

method has limitations in determining the correct elastic constants for magnetic M_4C_3 ($M = Ti, Zr,$ and Hf) MXene. We find that all systems are metals with a stable structural structure, with the group IV based MXenes showing magnetism. In addition, M_4C_3 ($M = Sc, Mo$ and W) are mechanically stable and elastically isotropic.

2. Methods

The structural, mechanical, and electronic properties of M_4C_3 ($M = Sc, Ti, Zr, Mo, Hf,$ and W) MXenes carbides were calculated using the DFT method with the Projector Augmented Wave (PAW) approach, as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [25,26]. We have performed our calculations using four different functionals for the exchange correlation functional. The generalized gradient approximation (GGA) with the format of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [27] yields reliable results, but fails to describe self-interaction errors, however, the GGA+U approximation takes into account the localization of 3d or 4p electrons in transition metals by adding a nonlocal Hubbard U potential. So, we have assumed a

moderate $U = 2$ eV using a simplified Dudarev formulation [28]. Alternatively, SCAN is a meta-GGA functional that provides a partial solution to the self-interaction problem by combining local-density Laplacian and local-density gradient corrections; this approach has proven to be very successful for several strongly localized systems [29]. The Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) hybrid functional is capable to produce more reliable bandgaps than PBE [30] and, as a result, is better able to distinguish between metallic and insulating MXenes. The structural and mechanical properties were carried out using PBE, PBE+U, and SCAN functionals, while the electronic properties were calculated using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals. A plane wave cutoff energy of 600 eV was used to generate wave functions, and the convergence criterion for the self-consistent electronic optimization loop was set to 1×10^{-6} eV/cell in energy. All atomic structures are allowed to relax until the forces are smaller than 0.02 eV Å⁻¹, and the Brillouin zones were sampled using gamma centered $12 \times 12 \times 1$ k-meshes during optimization and a denser k-mesh of $21 \times 21 \times 1$ for electronic properties. To prevent interlayer interaction between

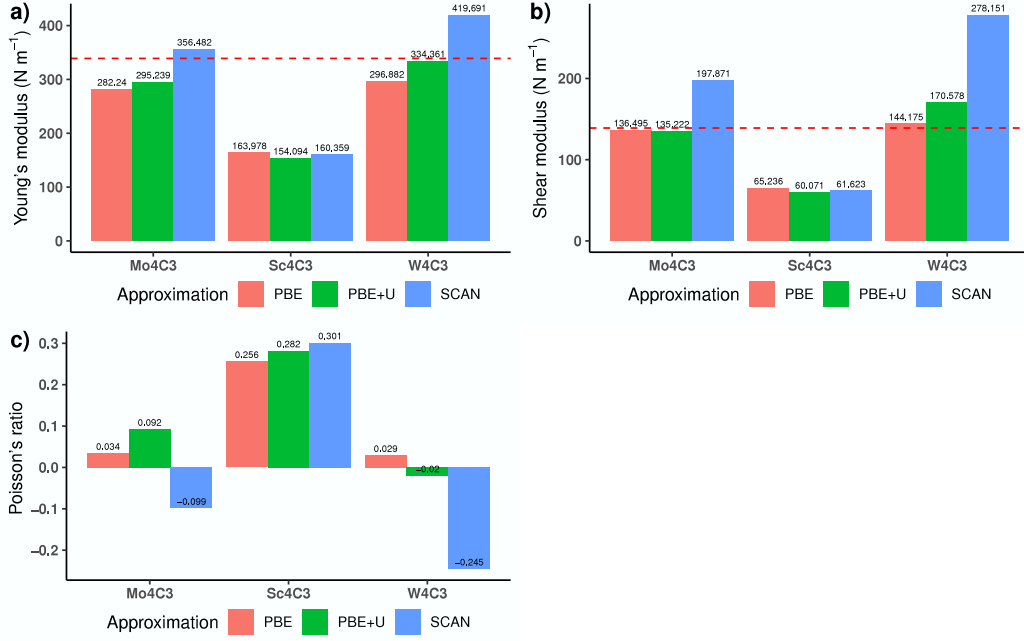


Fig. 2. (a) In-plane Young's modulus E^{2D} , (b) shear modulus G^{2D} , and (c) Poisson's ratio ν^{2D} of M_4C_3 (Mo, Sc, and W) MXene monolayers. The red dotted lines show the corresponding values of graphene.

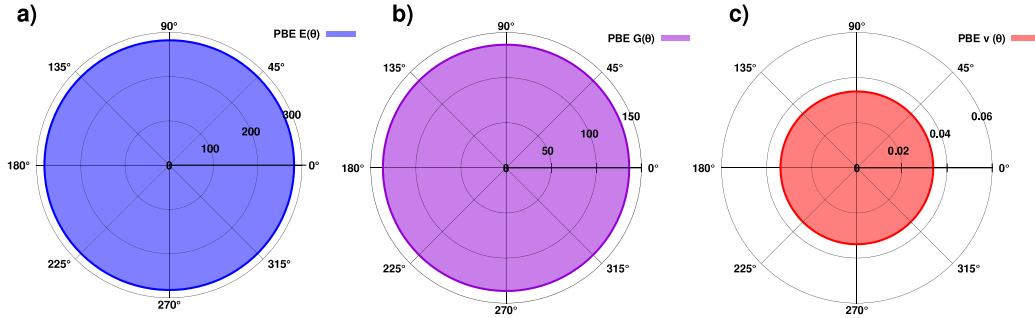


Fig. 3. Orientation dependent, (a) Young's modulus $E^{2D}(\theta)$, (b) shear modulus $G^{2D}(\theta)$, and (c) Poisson's ratio $\nu^{2D}(\theta)$ of Mo₄C₃ MXene.

adjacent MXene sheets, a vacuum layer of 15 Å was employed along c axis.

The in-plane elastic constants were calculated using the energy-strain approach [31], where we applied in-plane strains (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy}) in the range $-0.02 \leq \epsilon \leq +0.02$ with an increment of 0.005, and the strain can be calculated by $\epsilon = \frac{a-a_0}{a}$, a and a_0 are the lattice constants of the strained and equilibrium structures. In general, the elastic energy for 2D material can be defined using the Voigt notation as

$$\begin{aligned}
 E_{\text{elastic}} &= E(V, \epsilon_i) - E(V_0, 0) \\
 &= \frac{1}{2} C_{11} \epsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \epsilon_{yy}^2 + C_{12} \epsilon_{xx} \epsilon_{yy} + 2C_{16} \epsilon_{xx} \epsilon_{xy} \\
 &\quad + 2C_{26} \epsilon_{yy} \epsilon_{xy} + 2C_{66} \epsilon_{xy}^2
 \end{aligned} \quad (1)$$

Where $E(V, \epsilon_i)$ and $E(V_0, 0)$ are the total energies of the equilibrium and distorted lattice cells, with the volume of V and V_0 . The 2D hexagonal crystal has two independent elastic constants which are C_{11} and C_{12} , using symmetry all other elastic constants can be determined with these two constants, for example $C_{11} = C_{22}$, $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ and $C_{16} = C_{26} = 0$. Therefore Eq. (1) can be written as

$$E_{\text{elastic}} = \frac{1}{2} C_{11} \epsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \epsilon_{yy}^2 + C_{12} \epsilon_{xx} \epsilon_{yy} + 2C_{66} \epsilon_{xy}^2 \quad (2)$$

Obviously, the in-plane planar elastic constants C_{ij} is equal to the second partial derivative of the strain energy E_{elastic} with respect to the strain ϵ and can be derived as $C_{ij} = (1/A_0)(\partial^2 E_{\text{elastic}} / \partial \epsilon_i \partial \epsilon_j)$, where A_0

is the equilibrium area of the in-plane cell. The energy-strain method was implemented in the VASPKIT code [32], and by post-processing the VASP-calculated data with the VASPKIT code, the elastic constants were calculated.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

We have calculated the structural properties of transition-metal carbides in their ground state. The calculated equilibrium lattice constants a , layer thickness d , defined as the distance from the topmost atom to the bottommost atom of the monolayer, and M-C bond length between transition metal atom (M) and carbon atom (C), using PBE, PBE+U, and SCAN functionals, are shown in Table 1, and compared with the previously reported theoretical results. As we can see from this table, our PBE results agree well with other theoretical results. The lattice parameters obtained by PBE+U are approximately 0.02 Å to 0.05 Å larger than those of PBE and SCAN, except for W₄C₃, where PBE lattice constant is 0.01 Å and 0.02 Å larger than those of PBE+U and SCAN, respectively. When comparing the calculated lattice parameters of different compounds, we found that Sc₄C₃, Zr₄C₃, and Hf₄C₃ lattice parameters are 0.2 Å to 0.3 Å larger than those of Ti₄C₃, Mo₄C₃, and W₄C₃ calculated using all functionals, indicating the existence of strong

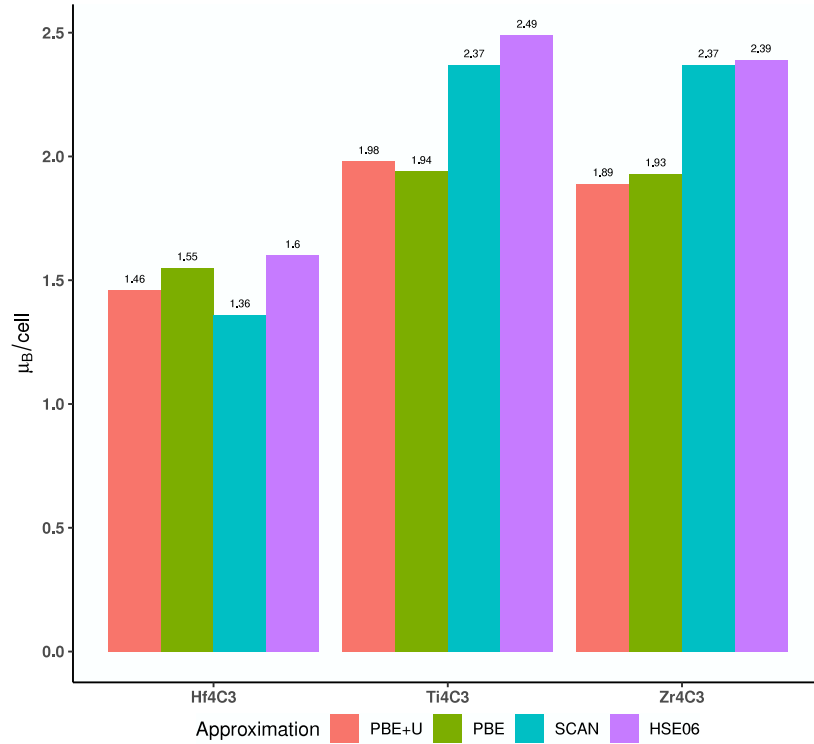


Fig. 4. The calculated total magnetic moments of M_4C_3 ($M = \text{Hf}, \text{Ti}, \text{and Zr}$) MXenes monolayers using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals.

bonding in the latter compounds, which can be attributed to shorter bond lengths as shown in Table 1 [33]. In terms of structural stability, the cohesive energy E_{coh} , being a measure of strength binding between atoms inside a crystal, is a valuable parameter to estimate structural stability. So, we have adopted this formula to calculate the cohesive energy per atom [22,34]:

$$E_{coh} = -(E_{tot}(M_4C_3) - 4E_{atom}(M) - 3E_{atom}(C))/7, \quad (3)$$

where $E_{tot}(M_4C_3)$ is the total energy of M_4C_3 MXene, and E_{atom} is the energy of single isolated atom. The calculated E_{coh} is positive, as illustrated in Table 1, showing the stability of these MXene structures. Additionally, E_{coh} increases with increasing atomic number of the transition metal atoms (M), which can be attributed to the increase in bond strength between $M-C$ atoms, with the exception of Mo_4C_3 , where E_{coh} is greater than E_{coh} of Hf_4C_3 , which may be due to the smaller atomic radius of the Mo atom in comparison to the Hf atom. As a result, the Coulomb interaction is increased, producing in a stronger $Mo-C$ bond and a bigger E_{coh} [35,36]. We also see from the results reported in Table 1 that PBE+U underestimates E_{coh} while the SCAN functional overestimates it a bit [37].

3.2. Mechanical properties

The in-plane mechanical properties, such as elastic stiffness constants, C_{11} and C_{12} , Young's modulus, E^{2D} , Poisson's ratio, ν^{2D} , and shear modulus G^{2D} , of a 2D hexagonal lattice can be calculated from the following relations [38,39]:

$$E^{2D} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21}}{C_{22}} \quad (4)$$

$$G^{2D} = C_{66} \quad (5)$$

$$\nu^{2D} = \frac{C_{12}}{C_{22}} \quad (6)$$

We have summarized all calculated elastic constants in Table 2, whereby the elasticity conditions for a stable configuration of a 2D

hexagonal structure are fulfilled for all investigated systems [38]: $C_{11} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$. Also from the values reported in Table 2, the elastic properties increase with the metal atom M moving from top to bottom of the periodic table; as example, the largest Young's modulus calculated by PBE is about 297 N m^{-1} for W_4C_3 , while the smallest one is about 164 N m^{-1} for Sc_4C_3 . This is a similar trend to what has been reported in the literature for oxygen-terminated transition metal carbides $M_4C_3O_2$ [40] and M_2XO_2 [41]. We can also see that PBE, PBE+U and SCAN give comparable results for Sc_4C_3 , and PBE and PBE+U give the same results with a difference of about 15 N m^{-1} in C_{11} and C_{12} elastic constants for Mo_4C_3 , however, the SCAN functional overestimates the C_{11} and underestimates C_{12} elastic constants for Mo_4C_3 and W_4C_3 MXenes. This result was previously reported for hybrid functionals in the literature [42]. According to our findings, these MXenes can be as strong as the strongest known material graphene, which has a stiffness of 340 N m^{-1} , in-plane shear moduli of 140 N m^{-1} , and Poisson's ratio of 0.24 [43]. Furthermore, these mechanical properties can be further improved by oxygen functionalization of these MXenes [44]. The results, reported in Table 2, and represented in Fig. 2, show that Sc_4C_3 has an in-plane Poisson's ratio (ν), which reflects the ductility and flexibility of the material, greater than those of Mo_4C_3 and W_4C_3 , indicating that it is more ductile and flexible. In particular, the negative Poisson's ratio values of Mo_4C_3 and W_4C_3 MXenes calculated using SCAN and PBE+U functionals indicate that these materials are auxetic materials, which become thicker in the direction perpendicular to the applied strain [45]. This behavior could be caused by the deficiency of the approximation used to calculate the elastic constants of these metallic 2D MXenes, but further investigation is needed to determine the real reason for this behavior, which is due to either the approximation or the energy-strain method, or is an intrinsic property of these Mo_4C_3 and W_4C_3 MXenes. We have also investigated the elastic anisotropy of these MXene structures by calculating orientation-dependent Young's modulus $E^{2D}(\theta)$, Poisson's ratio $\nu^{2D}(\theta)$, and shear modulus $G^{2D}(\theta)$ using the following formulas [46]:

Young's modulus

$$\frac{1}{E(\theta)} = S_{11}c^4 + S_{22}s^4 + S_{16}c^3s + 2S_{26}cs^3 + (S_{66} + 2S_{12})c^2s^2, \quad (7)$$

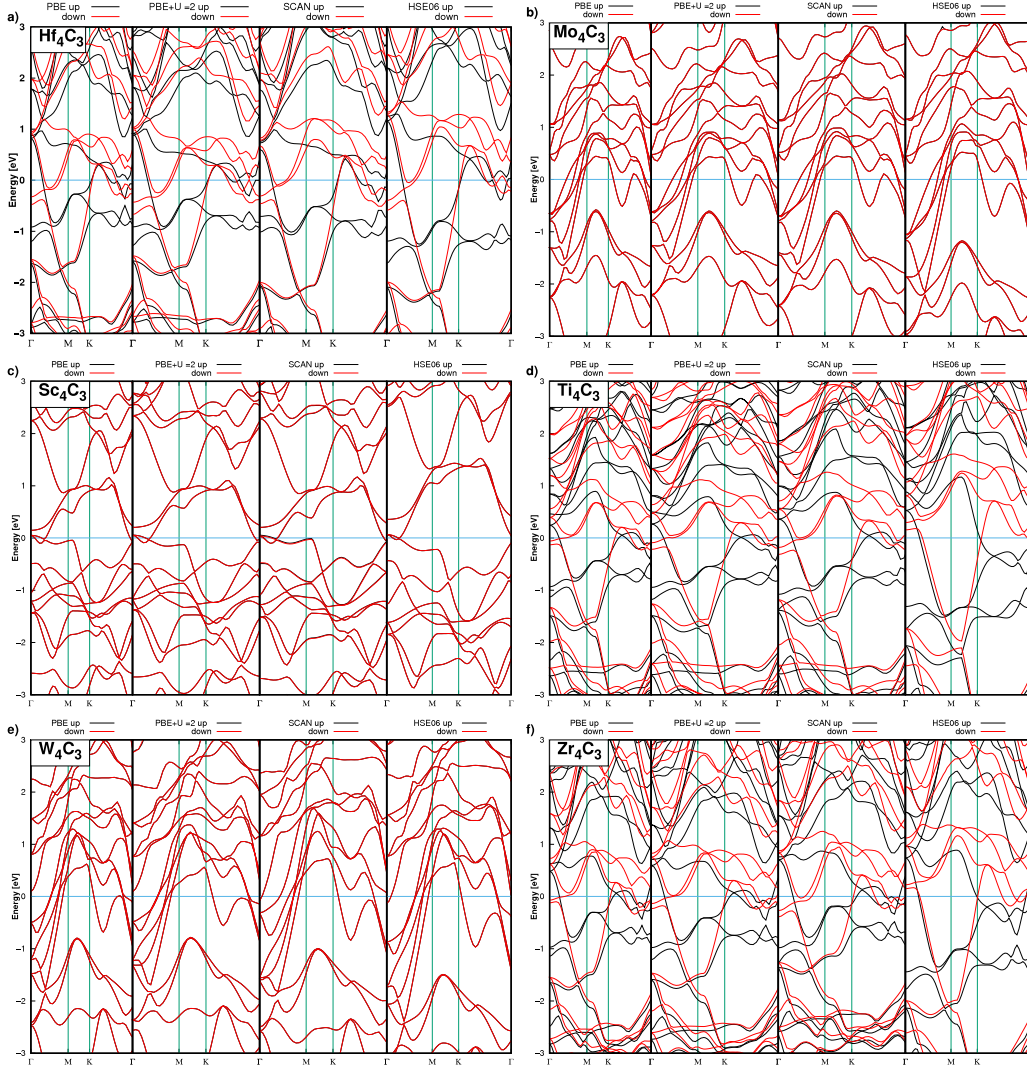


Fig. 5. (a)–(f) Spin-polarized band structures of M_4C_3 ($M = \text{Hf}, \text{Mo}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{W}, \text{and Zr}$) MXenes, respectively, calculated using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals; red lines represent up-spin bands, black lines represent down-spin, and blue line represents the Fermi level.

Poisson's ratio

$$\frac{\nu(\theta)}{E(\theta)} = (S_{66} - S_{11} - S_{22})c^2s^2 - S_{12}(c^4 - s^4) + (S_{26} - S_{16})(c^3s - c^3s), \quad (8)$$

and shear modulus

$$\frac{1}{4G(\theta)} = (S_{11} + S_{22} - 2S_{12})c^2s^2 + S_{66}\left(\frac{c^2 - s^2}{4}\right) - (S_{26} - S_{16})(c^3s - c^3s), \quad (9)$$

where $S_{ij} = (C_{ij})^{-1}$ are the elastic compliance constants, $c = \cos(\theta)$, and $s = \sin(\theta)$, and the angle $\theta \in [0, 2\pi]$ is measured with respect to the $+x$ axis. We present here, in Fig. 3, the orientation dependent elastic constants of Mo_4C_3 , knowing that all of the MXene structures studied exhibit isotropic elasticity in all directions. This result is consistent with those reported in the literature [47].

3.3. Electronic properties

We have also checked for possible magnetic ground states of MXenes using fully relaxed spin-polarized calculations. From results shown in Fig. 4, we find that this magnetization occurs for group IV based MXenes [48]: Ti_4C_3 , Zr_4C_3 , and Hf_4C_3 monolayers in all PBE, PBE+U, SCAN and HSE06 functionals; these results agree with those of Xie et al. who used the HSE06 approximation [23], although it should be noted that surface functionalization could destroy magnetism on group IV MXenes, which has been confirmed in previous studies [49].

Let us now consider the electronic properties of the M_4C_3 MXenes and which are illustrated in Fig. 5. The spin-polarized band structures of the 2D Hf_4C_3 , Mo_4C_3 , Sc_4C_3 , Ti_4C_3 , W_4C_3 , and Zr_4C_3 MXenes, calculated using the PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals show that all systems are metals because each up and down spin states cut the Fermi level, as shown in Fig. 5(a–f), respectively. We also see that the Fermi level shifts upwards as we go from the PBE to PBE+U to SCAN to HSE06 approximation. Moreover, the spin up and spin down band structures of the MXenes Mo_4C_3 , Sc_4C_3 , and W_4C_3 , shown in Fig. 5.b, .c, and .e, respectively, overlap indicating that these metals are not magnetic unlike Hf_4C_3 , Ti_4C_3 , and Zr_4C_3 MXenes.

To better understand the electronic properties of these materials, we have calculated the total and partial density of states (TDOS/PDOS), as shown in Fig. 6. The valence states situated below the Fermi level are formed by the hybridization of the M-d and C-2p orbitals for Hf_4C_3 , Sc_4C_3 , Ti_4C_3 , and Zr_4C_3 MXenes with group III and IV M atoms, as shown in Fig. 6.a, .c, .d, and .f, respectively. On the other hand, states located above the Fermi level are mainly derived from M-d orbitals, and this is true for all functionals. However, for Mo_4C_3 and W_4C_3 MXenes with group VI M atom, as shown in Fig. 6.b, .e, respectively, the states are mainly derived from M-d orbitals throughout the whole energy spectrum. Furthermore, as we progress from PBE to PBE+U to SCAN to HSE06 approximation, the value of the density of states,

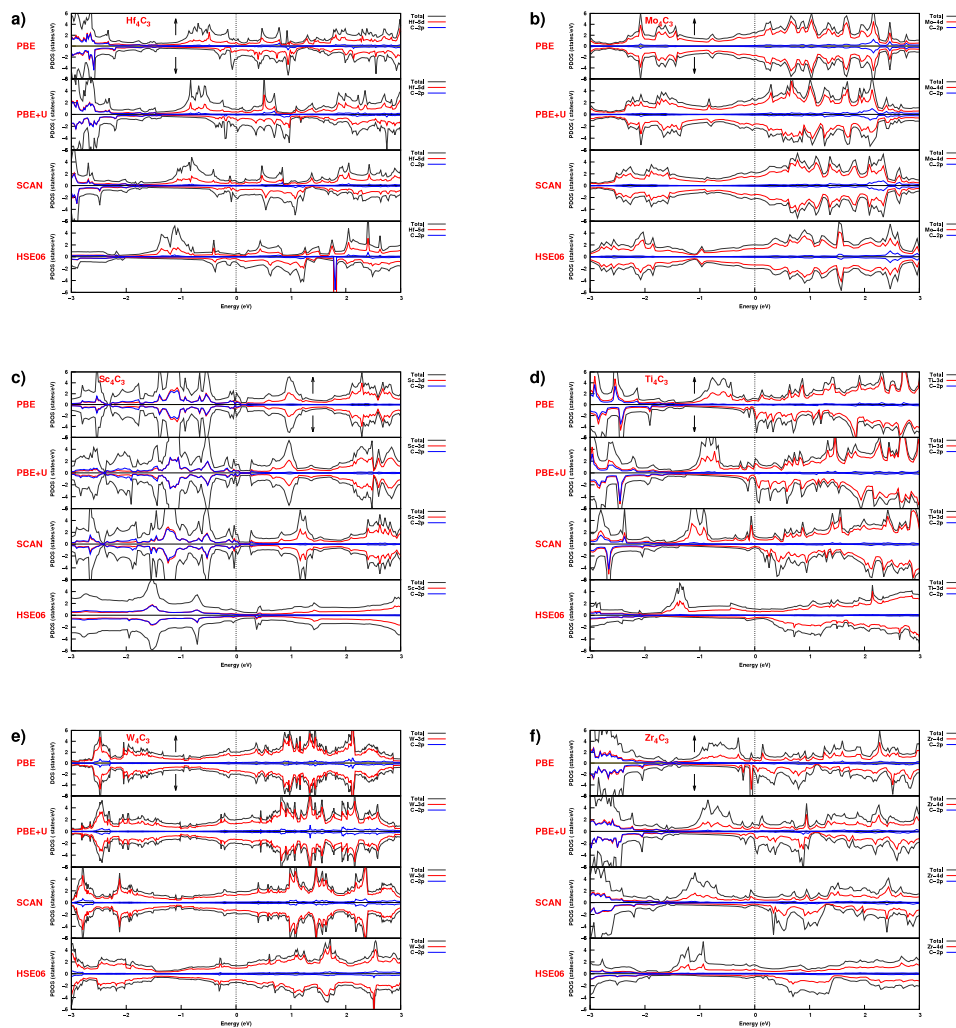


Fig. 6. (a)–(f) Spin-polarized density of states of M_4C_3 ($M = \text{Hf}, \text{Mo}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{W}, \text{and Zr}$) MXenes, respectively, calculated using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals, dotted lines represent the Fermi level.

$N(E_F)$, at the Fermi level decreases, this could be attributed to partially restored the functional discontinuity through the SCAN and HSE06 functionals and the reduction in self-interaction compared to the PBE functional [7,50,51].

4. Conclusion

In summary, we have systematically investigated the structural, mechanical, and electronic properties of M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{and W}$) MXenes, using PBE, PBE+U, SCAN, and HSE06 functionals. We have found that all MXenes studied are metals with stable crystal structures, and Group IV-based MXenes are magnetic in their ground states at all levels of approximation. Furthermore, we have found that M_4C_3 ($M = \text{Sc}, \text{Mo}, \text{and W}$) MXenes are mechanically stable and elastically isotropic. As a result, our simulations have elucidated the properties of M_4C_3 MXenes, which will pave the way for applications and future experimental and theoretical studies for these materials.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

This is the link of Research data: <https://data.mendeley.com/datasets/mwxw36drvd/draft?a=7628ae6b-bbcb-41d4-ae26-e5c145fd50a4>.

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (7065) (2005) 197–200, <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>.
- [2] Y. Zhang, T.R. Chang, B. Zhou, Y.T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.T. Jeng, S.K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, Z.X. Shen, Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂, *Nature Nanotechnol.* 9 (2) (2014) 111–115, <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.277>, arXiv:1401.3386.
- [3] K.K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S.M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J.F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, J. Kong, Synthesis of monolayer hexagonal Boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 12 (1) (2012) 161–166, <http://dx.doi.org/10.1021/nl203249a>, URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl203249a>.
- [4] M. Bonilla, S. Kolekar, Y. Ma, H.C. Diaz, V. Kalappattil, R. Das, T. Eggers, H.R. Gutierrez, M.H. Phan, M. Batzill, Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates, *Nature Nanotechnol.* 13 (4) (2018) 289–293, <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-018-0063-9>.
- [5] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105 (13) (2010) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>, arXiv:1004.0546.

- J. Quantum Chem. 120 (24) (2020) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1002/qua.26409>, URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qua.26409>.
- [49] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Graphene-like titanium carbides and nitrides $Ti_{n+1}C_n$, $Ti_{n+1}N_n$ ($n= 1, 2, \text{ and } 3$) from de-intercalated MAX phases: First-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 104–114, <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.07.011>.
- [50] J. Sun, A. Ruzsinszky, J. Perdew, Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional, *Phys. Rev. Lett.* 115 (3) (2015) 036402, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>, [arXiv:1504.03028](https://arxiv.org/abs/1504.03028) URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.036402>.
- [51] Z.-h. Yang, H. Peng, J. Sun, J.P. Perdew, More realistic band gaps from meta-generalized gradient approximations: Only in a generalized Kohn-Sham scheme, *Phys. Rev. B* 93 (20) (2016) 205205, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205205>, [arXiv:1603.00512](https://arxiv.org/abs/1603.00512) URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205205>.

Méthodes de calculs

La section suivante traite des algorithmes de minimisation implémentés dans le code VASP. Nous avons généralement une boucle externe dans laquelle la densité de charge est optimisée et une boucle interne dans laquelle les fonctions d'ondes sont optimisées.

La plupart des algorithmes implémentés dans le code VASP utilisent un schéma itératif de diagonalisation matricielle, où les algorithmes utilisés sont basés sur le schéma de gradient conjugué, le schéma de Davidson par blocs, ou un schéma de minimisation inversion résiduelle directe dans le sous-espace itératif (RMM-DIIS). Pour le mélange de la densité de charge, un schéma de mélange efficace Broyden/Pulay est utilisé. La figure A.1 montre un organigramme typique du VASP. La densité de charge d'entrée et les fonctions d'ondes sont des grandeurs indépendantes (au démarrage, ces grandeurs sont définies en fonction de **INIWAV** et **ICHARG**). Dans chaque boucle d'auto-cohérence, la densité de charge est utilisée pour configurer l'Hamiltonien, puis les fonctions d'ondes sont optimisées de manière itérative afin qu'elles se rapprochent des fonctions d'ondes exactes de cet Hamiltonien. À partir des fonctions d'ondes optimisées, une nouvelle densité de charge est calculée, qui est ensuite mélangée à l'ancienne densité de charge d'entrée.

Le gradient conjugué et le schéma de minimisation résiduelle ne recalculent pas les fonctions propres exactes de Kohn-Sham, mais une combinaison linéaire arbitraire des fonctions propres les plus basses de **NBANDES**. Par conséquent, il est en outre nécessaire de diagonaliser l'Hamiltonien dans le sous-espace parcouru par les fonctions d'ondes d'essai, et de transformer les fonctions d'ondes en conséquence (c'est-à-dire d'effectuer une transformation unitaire des fonctions d'ondes, de sorte que l'Hamiltonien soit diagonal dans le sous-espace parcouru par

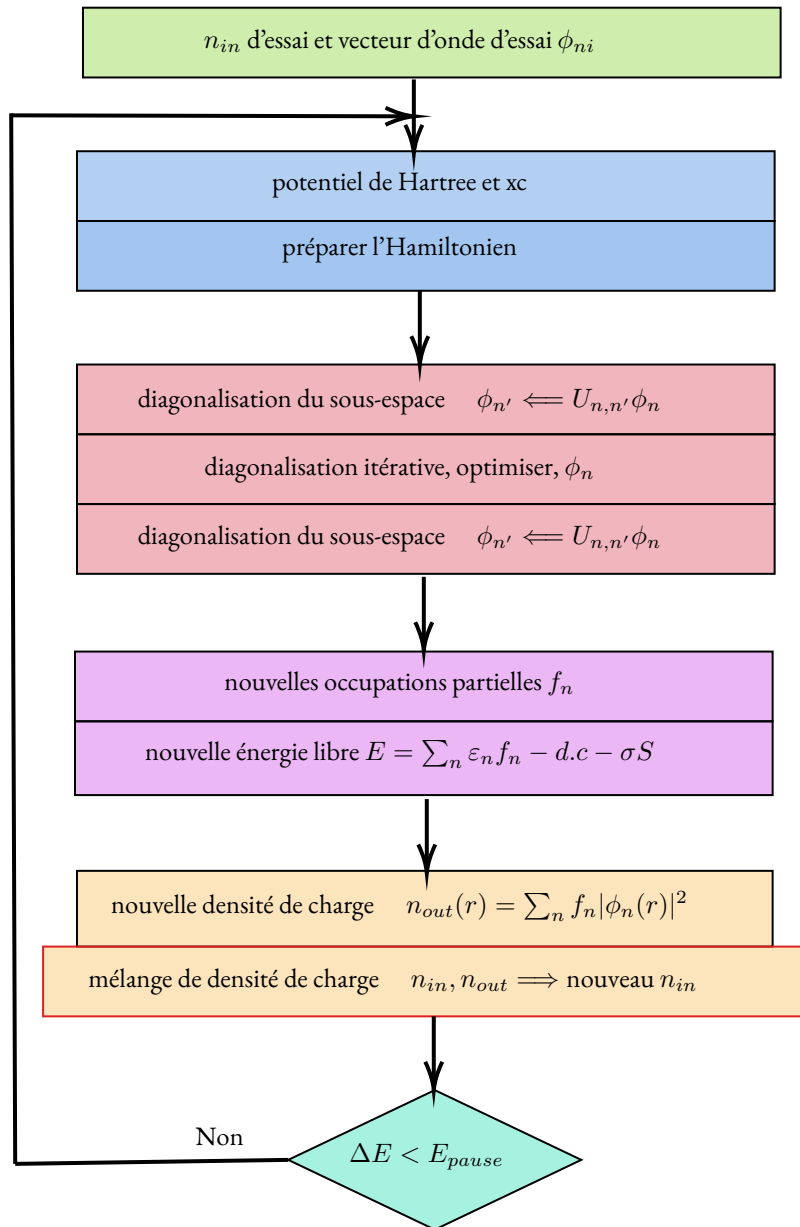


FIGURE A.1 – Organigramme de minimisation électronique dans le code VASP



les fonctions d'ondes transformées). Cette étape est généralement appelée diagonalisation de sous-espace (bien qu'un nom plus approprié serait, en utilisant le schéma variationnel de Rayleigh-Ritz dans un sous-espace couvert par les fonctions d'ondes) :

$$\langle \phi_j | \mathbf{H} | \phi_i \rangle = H_{ij},$$

$$H_{ij} U_{jk} = \epsilon_k U_{ik},$$

$$\phi_j \leftarrow U_{jk} \phi_k.$$

La diagonalisation du sous-espace peut être effectuée avant ou après le gradient conjugué ou le schéma de minimisation résiduelle. Les tests que nous avons effectués indiquent que le premier choix est préférable lors des calculs auto-cohérents. En général, tous les algorithmes itératifs fonctionnent de manière très similaire. La quantité centrale est le vecteur résiduel

$$|R_n\rangle = (\mathbf{H} - E)|\phi_n\rangle \quad \text{with} \quad E = \frac{\langle \phi_n | \mathbf{H} | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle}.$$

Ce vecteur résiduel est ajouté à la fonction d'onde ϕ_n , et les algorithmes diffèrent dans la façon dont cela se fait exactement.



Code source de Gnuplot pour tracer les densités d'états et les structures de bandes

Le premier bloc du code est utilisé pour tracer les structures de bandes, et le deuxième bloc du code est utilisé pour tracer la densité d'états; nous pouvons utiliser ces codes pour générer une variété de graphiques en les adaptant simplement à nos besoins. Pour exécuter ces scripts, tapez simplement la commande suivante dans le terminal : `gnuplot script-name`

Les codes sources de ces scripts sont disponibles sur ma [page Github](#).

B.1 Script pour tracer structure de bandes

```
1 # Gnuplot script file for plotting data in file "*.dat"
2 # This file is called  band_plot.p
3
4 #=====
5 #'  STANDARD KEYS TO LATIN-AMERICAN SPEAKERS '
6 #=====
7
8 set termopt enhanced           # Permite poner ^super/_{sub} indices
9 unset log                     # remove any log-scaling
10 unset label                   # remove any previous labels
11 set termooption dashed        # Allows dash styles
12 set terminal pngcairo dashed  # Dash style for png terminal
```



```
13 set xtic auto           # set xtics automatically
14 set ytic auto           # set ytics automatically
15 set palette gray
16 set encoding iso_8859_1 # Para poner acentos
17 # set grid
18
19 #=====
20 #           Output settings terminals
21 #=====
22 #
23 #   Type of file you want to print the plot
24 #   eps is the most recommended
25 #   Default: Shows it on your screen
26 set term postscript eps enhanced color font "Helvetica, 15" linewidth 2
27 set output "band_multiplot.eps"
28 #set term pngcairo size 950 ,550 enhanced font "Times-New-Roman, 14"
29 #set output "band_multiplot.png"
30 #set term pdfcairo enhanced font "Times-New-Roman, 13"
31 #set output "band_multiplot.pdf"
32 #set term epslatex size 7.2,5 color colortext 'ptm,bx'
33 #set output "band_multiplot.tex"
34 #=====
35 # Canvas size of each plot
36 #=====
37
38 xsize= 0.5           # Controls the image x size in the canvas
39 ysize= 1             # Controls the image y size in the canvas
40 #=====
41 # 'STYLE LINES ADJUSTMENTS'
42 #=====
43
44 set style line 5      lt 1  lw 1.2 pt 1 ps 0.9 lc rgb "black"
45 set style line 10     lt 1  lw 1.0 pt 2 ps 1.1 lc rgb "red90"
46 set style line 11     lt 5  lw 1.4 pt 3 ps 1.1 lc rgb "gray20"
47 #=====
```



```
48 #'      Settings of multiplot'
49 #=====
50
51 set multiplot layout 1,4 columnsfirst
52 set ylabel "\\textbf{Energie [eV]}" offset 1.5,0
53 set xr [-10:10]
54 set yr [-20:20]
55 #=====
56 #      First plot
57 #=====
58
59 # Reset keys
60 #'*****'
61 unset lmargin
62 unset rmargin
63
64 # Setting individual keys
65 #=====
66 set size xsize, ysize
67 set lmargin at screen 0.05 # Controls the x position
68 set rmargin at screen 0.25 # Controls the y position
69 set label "\\textbf{a)}" at -0.6,3.2 tc rgb "black" font "Helvetica, 18" front
70 set object 1 rect from graph 0,2.5 to 1.5,2.5 fc rgb "white"
71 fs solid 1.0 front lw 0
72 set label at 0.1,2.8 "Hf$_{4}$C$_{3}$" tc rgb "black" font ",14" front
73 set key out above left
74 set arrow 1 nohead from 0.951,-3 to 0.951,3 ls 2
75 set arrow 2 nohead from 1.501,-3 to 1.501,3 ls 2
76 set arrow 3 nohead from 0,0.00 to 2.599, 0.00 ls 3
77 set xr [0.0:2.599]
78 set yr [-3:3]
79 set ytics nomirror
80 set xtics font "Symbol"
81 set xtics ("$\Gamma$" 0, "M" 0.951, "K" 1.501, "$\Gamma$" 2.599)
82 plot 'BAND.dat' using 1:2 title 'PBE up' with lines ls 5, \
```




```
83     'BAND.dat' using 1:3 title '      down' with lines ls 10;
84 #=====
85 #      Second plot
86 #=====
87
88 # 'RESET KEYS'
89 # '*****'
90
91 unset label
92 unset lmargin
93 unset rmargin
94 unset ylabel
95 unset ytics
96 unset object 1
97 set size xsize, ysize
98 set lmargin at screen 0.25
99 set rmargin at screen 0.50
100 set arrow 1 nohead from 0.951,-3 to 0.951,3 ls 2
101 set arrow 2 nohead from 1.501,-3 to 1.501,3 ls 2
102 set arrow 3 nohead from 0,0.00 to 2.599, 0.00 ls 3
103 set xr [0.0:2.599]
104 set yr [-3:3]
105 set xtics font "Symbol"
106 set xtics ("$\Gamma$ 0, "M" 0.951, "K" 1.501, "$\Gamma$ 2.599)
107 plot 'BAND_U.dat' using 1:2 title 'PBE+U =2 up ' with lines ls 5, \
108     'BAND_U.dat' using 1:3 title '      down' with lines ls 10;
109 #=====
110 #      Third plot
111 #=====
112
113 # 'RESET KEYS'
114 # '*****'
115
116 unset label
117 unset lmargin
```



```
118 unset rmargin
119 unset ylabel
120 unset ytics
121 set size xsize, ysize
122 set lmargin at screen 0.50
123 set rmargin at screen 0.75
124 set arrow 1 nohead from 0.951,-3 to 0.951,3 ls 2
125 set arrow 2 nohead from 1.501,-3 to 1.501,3 ls 2
126 set arrow 3 nohead from 0,0.00 to 2.599, 0.00 ls 3
127 set xr [0.0:2.599]
128 set yr [-3:3]
129 set xtics font "Symbol"
130 set xtics ("$\Gamma$ 0, "M" 0.951, "K" 1.501, "$\Gamma$ 2.599)
131 plot 'BAND_M.dat' using 1:2 title 'SCAN up ' with lines ls 5, \
132      'BAND_M.dat' using 1:3 title '      down' with lines ls 10;
133 #=====
134 #      Fourth plot
135 #=====
136
137 # 'RESET KEYS'
138 # '*****'
139
140 unset label
141 unset lmargin
142 unset rmargin
143 unset ylabel
144 unset ytics
145 set size xsize, ysize
146 set lmargin at screen 0.75
147 set rmargin at screen 0.995
148 set arrow 1 nohead from 0.951,-3 to 0.951,3 ls 2
149 set arrow 2 nohead from 1.501,-3 to 1.501,3 ls 2
150 set arrow 3 nohead from 0,0.00 to 2.599, 0.00 ls 3
151 set xr [0.0:2.599]
152 set yr [-3:3]
```



```
153 set xtics font "Symbol"
154 set xtics ("$\Gamma$ 0, "M" 0.951, "K" 1.501, "$\Gamma$ 2.599)
155 plot 'BAND_hse.dat' using 1:2 title 'HSE06 up ' with lines ls 5, \
156       'BAND_hse.dat' using 1:3 title '          down' with lines ls 10;
157 unset multiplot
158 reset
```

B.2 Script pour tracer la densité d'états

```
1 # Gnuplot script file for plotting data in file "*.dat"
2 # This file is called dos_plot.p
3
4 #=====
5 #   STANDARD KEYS TO LATIN-AMERICAN SPEAKERS'
6 #=====
7
8 set termopt enhanced           # Permite poner ^super/_{sub} indices
9 unset log                     # remove any log-scaling
10 unset label                   # remove any previous labels
11 set termoption dashed         # Allows dash styles
12 set terminal pngcairo dashed  # Dash style for png terminal
13 set xtic auto                 # set xtics automatically
14 set ytic auto                 # set ytics automatically
15 set xtic nomirror
16 set ytic nomirror
17 set palette gray
18 set encoding iso_8859_1      # Para poner acentos
19 # set grid
20
21 #=====
22 #   Output settings terminals
23 #=====
24 #
25 #   Type of file you want to print the plot
26 #   eps is the most recomended
```



```
27 # Default: Shows it on your screen
28 set term postscript eps enhanced color font "Helvetica, 14" linewidth 1
29 set output "dos_projected.eps"
30 #set term pdfcairo enhanced size 10 cm,14 cm font "Times-New-Roman, 12"
31 #set output "dos_proj_Co.pdf"
32 #set term pngcairo size 550 ,950 enhanced font "Times-New-Roman, 14"
33 #set output "dos_projected.png"
34 #set term epslatex size 5.8,5.8 color colortext
35 #set output "figure_6-a1.tex"
36 #=====
37 # Canvas size of each plot
38 #=====
39 set size 1,1
40
41 yinit=0.05 # Where is going to start the image
42 suma=0.10 # Where is going to appear the next plot
43
44 #=====
45 # 'STYLE LINES ADJUSTMENTS'
46 #=====
47
48 set style line 5 lt 1 lw 0.8 pt 1 ps 0.9 lc rgb "gray80"
49 set style line 10 lt 1 lw 0.8 pt 2 ps 1.1 lc rgb "gray50"
50 set style line 11 lt 5 lw 0.8 pt 3 ps 1.1 lc rgb "gray20"
51 set style line 12 lt 1 lw 0.8 pt 1 ps 0.9 lc rgb "black"
52 set style line 13 lt 1 lw 0.8 pt 1 ps 0.9 lc rgb "red"
53 set style line 14 lt 1 lw 0.8 pt 1 ps 0.9 lc rgb "green"
54 set style line 15 lt 1 lw 0.8 pt 1 ps 0.9 lc rgb "blue"
55 set arrow nohead from -3,0 to 3,0 lt 5
56 set style line 16 lt 1 lw 1.5 pt 11 ps 1.1 lc rgb "black"
57 #=====
58 #' Settings of multiplot'
59 #=====
60 set tmargin 0
61 set bmargin 0
```



```
62 set multiplot layout 5,1
63 set key outside
64 set key top right
65 set key spacing 2
66 set arrow from -1.1,2 to -1.1,5 ls 16
67 set arrow from -1.1,-2 to -1.1,-5 ls 16
68
69 #=====
70 #      First plot
71 #=====
72 # Setting individual keys
73 #=====
74 set tmargin 1
75 set xr [-3:3]
76 set yrange [-6:6]
77 set label "\\textbf{ a)}" at -4.1,5 tc rgb "black" font "Helvetica, 24" front
78 set label at screen 1, graph 1
79 set label "\\textbf{ PBE}" at -4,0 tc rgb "red" font "Helvetica, 13" front
80 set label "Hf$_{4}$C$_{3}$" at -2,4.5 tc rgb "red" font "Helvetica, 13" front
81 set arrow nohead from -3,0 to 3,0
82 set arrow nohead from 0,-6 to 0, 6 lt 0
83 unset xtics
84 set key font "Helvetica bold, 8"
85 set ytics font "Helvetica bold, 8"
86 set ylabel "\\textbf{ PDOS (states/eV)}" offset 1.8,0 font "Helvetica, 8"
87 plot "Gtdos.dat" using 1:2 title "\\textbf{Totale}" with lines ls 11 , \
88     "Gtdos.dat" using 1:3 title "" with lines ls 11,\
89     "GPDOS_Hf_UP.dat" using 1:4 title "\\textbf{ Hf-{5d}}}" with lines lc rgb "red" ,
90     \
91     "GPDOS_Hf_DW.dat" using 1:4 title "" with lines lc rgb "red", \
92     "GPDOS_C_UP.dat" using 1:3 title "\\textbf{ C-{2p}}}" with lines lc rgb "blue", \
93     "GPDOS_C_DW.dat" using 1:3 title "" with lines lc rgb "blue";
94
95 #=====
```



```
96 # Second plot
97 #=====
98
99 # 'RESET KEYS'
100 # '*****'
101 set noautoscale y
102 unset label
103 unset tmargin
104 unset arrow
105 set key spacing 2
106 set label "\\textbf{ PBE+U}" at -4.25,0 tc rgb "red" font ",13" front
107 unset xtics
108 set ytics font "Helvetica bold, 8"
109 set xr [-3:3]
110 set yrange [-6:6]
111 set ylabel "\\textbf{ PDOS ( states/eV)}"
112 set key font "Helvetica bold, 8"
113 set key spacing 2
114 set arrow nohead from -3,0 to 3,0
115 set arrow nohead from 0,-6 to 0, 6 lt 0
116 plot "Utdos.dat" using 1:2 title "\\textbf{Totale}" with lines ls 11, \
117 "Utdos.dat" using 1:3 title "" with lines ls 11, \
118 "UPDOS_Hf_UP.dat" using 1:4 title "\\textbf{ Hf-{5d}}}" with lines lc rgb "red" ,
119 \
120 "UPDOS_Hf_DW.dat" using 1:4 title "" with lines lc rgb "red", \
121 "UPDOS_C_UP.dat" using 1:3 title "\\textbf{ C-{2p}}}" with lines lc rgb "blue", \
122 "UPDOS_C_DW.dat" using 1:3 title "" with lines lc rgb "blue";
123 #=====
124 # Third plot
125 #=====
126
127 # 'RESET KEYS'
128 # '*****'
129 set noautoscale y
```



```
130 unset key
131 set key spacing 2
132 unset label
133 unset tmargin
134 unset arrow
135 set tmargin 0
136 set label "\\textbf{ SCAN}" at -4.1,0 tc rgb "red" font ",13" front
137 unset xlabel
138 set xr [-3:3]
139 set yrange [-6:6]
140 set ylabel "\\textbf{ PDOS (states/eV)}"
141 set arrow nohead from -3,0 to 3,0
142 set arrow nohead from 0,-6 to 0, 6 lt 0
143 unset xtics
144 set ytics font "Helvetica bold, 8"
145 set key font "Helvetica bold, 8"
146 set key spacing 2
147 plot "Mtdos.dat" using 1:2 title "\\textbf{Totale}" with lines ls 11 , \
148 "Mtdos.dat" using 1:3 title "" with lines ls 11,\
149 "MPDOS_Hf_UP.dat" using 1:4 title "\\textbf{ Hf-{5d}}}" with lines lc rgb "red" ,
150 \
151 "MPDOS_Hf_DW.dat" using 1:4 title "" with lines lc rgb "red", \
152 "MPDOS_C_UP.dat" using 1:3 title "\\textbf{ C-{2p}}}" with lines lc rgb "blue", \
153 "MPDOS_C_DW.dat" using 1:3 title "" with lines lc rgb "blue";
154 # =====
155 # Fourth plot
156 # =====
157 # 'RESET KEYS'
158 # '*****'
159 set noautoscale y
160 unset label
161 unset tmargin
162 unset arrow
163 set key spacing 2
```



```
164 set tmargin 0
165 set label "\\textbf{ HSE06}" at -4.25,0 tc rgb "red" font ",13" front
166 set xlabel "\\textbf{ Energie (eV)}"
167 set ylabel "\\textbf{ PDOS (states/eV)}"
168 set arrow nohead from -3,0 to 3,0
169 set arrow nohead from 0,-6 to 0, 6 lt 0
170 set key font "Helvetica bold, 8"
171 set xr [-3:3]
172 set yr [-6:6]
173 set key spacing 2
174 set xtics auto
175 set ytics font "Helvetica bold, 8"
176 set xtics font "Helvetica bold, 8"
177 set xtics nomirror
178 plot "HTDOS.dat" using 1:2 title "\\textbf{Totale}" with lines ls 11 , \
179 "HTDOS.dat" using 1:3 title "" with lines ls 11,\
180 "HPDOS_Hf_UP.dat" using 1:($6+$7+$8+$9+$10) title "\\textbf{ Hf-{5d}}}" with lines
181 lc rgb "red" , \
182 "HPDOS_Hf_DW.dat" using 1:($6+$7+$8+$9+$10) title "" with lines lc rgb "red", \
183 "HPDOS_C_UP.dat" using 1:($3+$4+$5) title "\\textbf{ C-{2p}}}" with lines lc rgb "
184 blue", \
185 "HPDOS_C_DW.dat" using 1:($3+$4+$5) title "" with lines lc rgb "blue";
186
unset multiplot
reset
```




Des graphes supplémentaires

Les graphes représentant la dépendance de l'orientation, du module de Young $E^{2D}(\theta)$, du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Mo, Sc et W) calculées par l'approximation PBE, PBE+U et SCAN sont présentées sur les figures en-dessous.

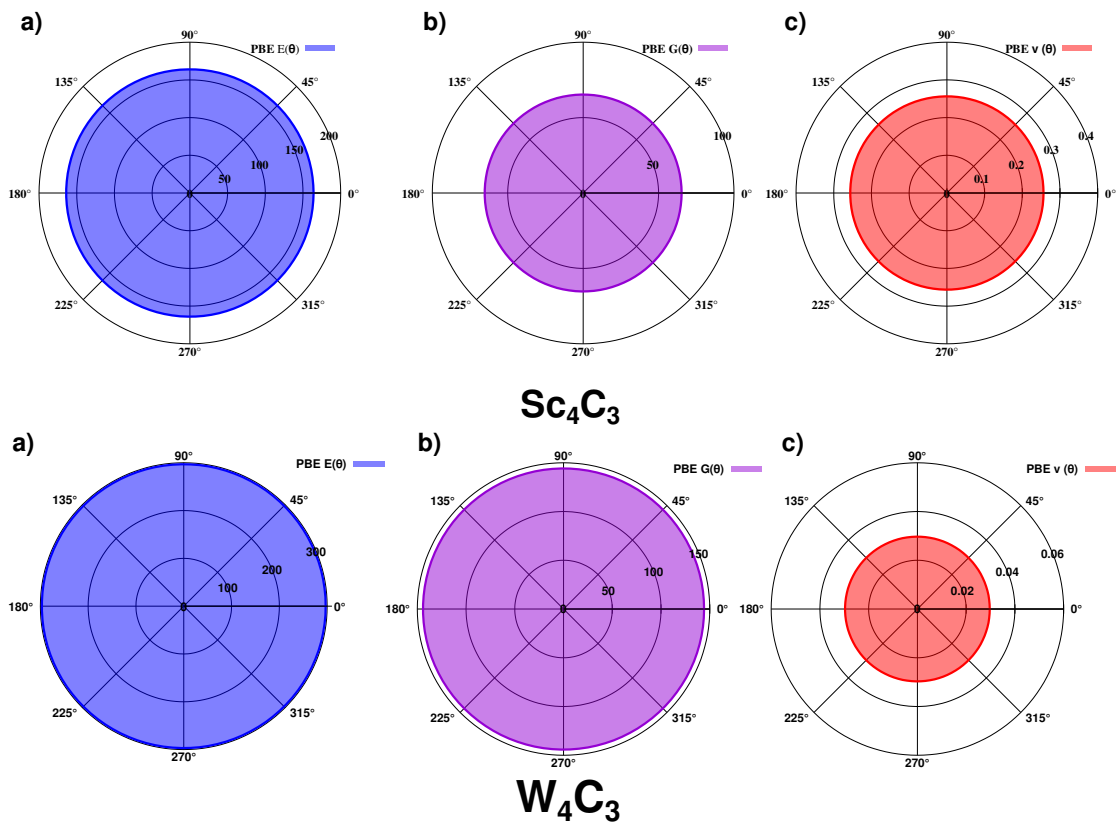


FIGURE C.1 – Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Sc et W) calculées par l'approximation PBE.

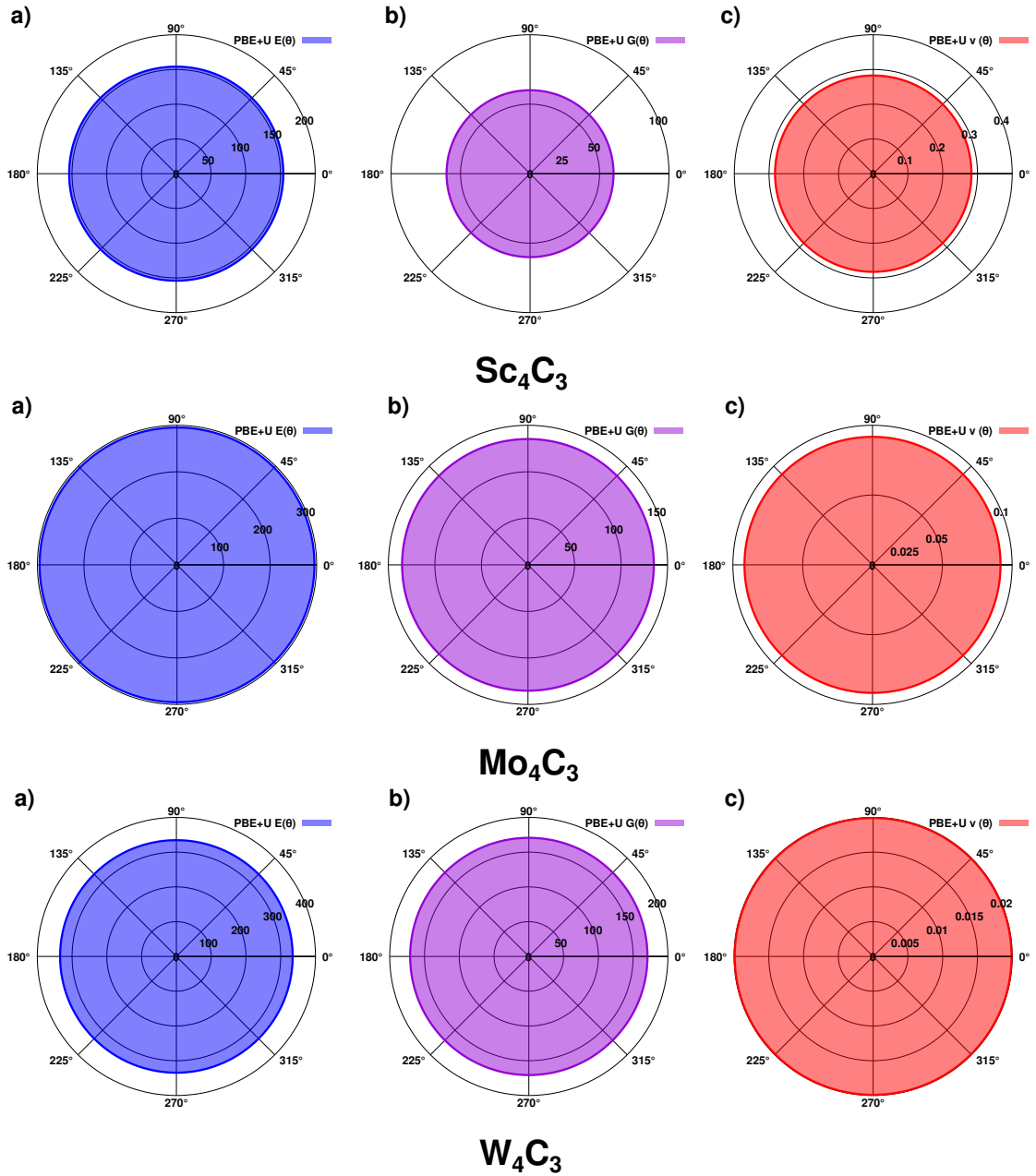


FIGURE C.2 – Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Mo, Sc et W) calculées par l'approximation PBE+U.

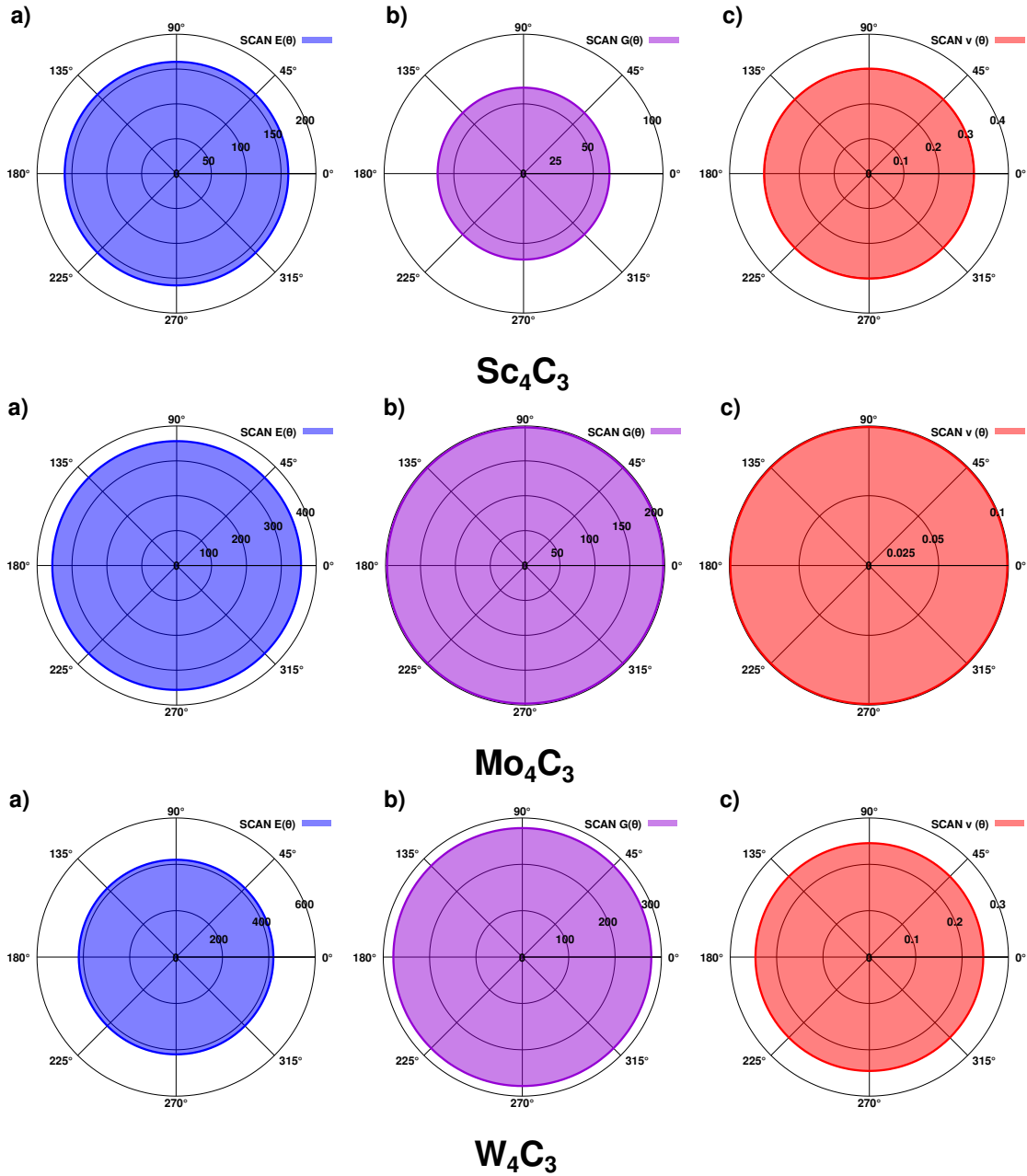


FIGURE C.3 – Dépendance de l'orientation, (a) du module de Young $E^{2D}(\theta)$, (b) du module de cisaillement $G^{2D}(\theta)$, et (c) du coefficient de Poisson $\nu^{2D}(\theta)$ des MXenes M_4C_3 (Mo, Sc et W) calculées par l'approximation SCAN.

Index alphabétique

- coefficient de Poisson, 64
- Densités d'états, 53
- Dichalcogénures de métaux de transition (TMDC), 9
- graphène, 8
- HSE, 36
- la densité locale (LDA), 34
- la monocouche FeTe₂, 48
- la théorie de la fonctionnelle de la densité, 28
- Le pseudopotentiel, 38
- Les MXenes, 13
- Les propriétés mécaniques, 61
- Les théorèmes d'Hohenberg-Kohn, 32
- l'énergie de formation, 46
- matériaux bidimensionnels (2D), 8
- module de cisaillement, 64
- module d'Young, 61
- MXenes fonctionnalisés, 15
- MXenes M₄C₃, 57
- méta-GGA, 36
- énergie-contrainte, 60