

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

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

Mémoire de fin
d'études Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

BENASSOU Meryem

Intitulé

**Étude des propriétés structurales et électroniques de l'hétérostructure graphène/nitrure
de bore bidimensionnel (G/hBN)**

Sous la Direction de : Dr. Bakhtatou Ali

Juin 2024

Dédicace

Je dédie ce travail :

*À mes chers parents,
pour leur patience infinie, leur amour, leur soutien, leur
encouragement et leur sacrifice.*

*À mes sœurs et frères : Fatima, Besma, Khedidja, Karim,
Zakaria, Khaled, Ammar.*

*Qui m'ont toujours soutenu et m'encouragé
durant ces années d'études. À mes amis : Hadil, Yousra,
Messaouda, Imen que dieu protèges.*

*Je dédie aussi ce travail à tous ceux qui ont participé à ma
réussite.*

Sans oublier mes collègues de cursus.

Benassou Meryem

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux L2PM de l'Université 8 MAI 1945 de Guelma.

Tout d'abord, je remercie Allah qui m'a donné la santé, la force, la patience, le courage et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail ne serait pas réalisé et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement du Dr. Bakhtatou Ali, je le remercie infiniment pour la qualité de son encadrement exceptionnel, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur ZANAT Kamel et Chaoui Khawla pour l'aide à l'installation de différents logiciels.

Je remercie aussi les membres du jury qui ont fait l'honneur d'étudier mon travail.

Mes remerciements vont également à tous mes professeurs du département des sciences de la matière.

Benassou Meryem

Résumé

L'intégration du graphène avec le nitrure de bore hexagonal (hBN) dans une hétérostructure bidimensionnel (2D) présente une voie prometteuse pour le développement de dispositifs électroniques et optoélectroniques avancés. Cette étude examine les propriétés structurelles et électroniques de l'hétérostructure graphène/hBN par des calculs de premiers principes. L'hétérostructure graphène/hBN présente des caractéristiques uniques en raison des propriétés complémentaires de ses couches constitutives : le semi-métal du graphène et le semi-conducteur du hBN. Structurellement, l'hétérostructure est caractérisée par un désaccord de réseau d'environ 1,672 %. Cette superstructure périodique influence de manière significative les propriétés électroniques du système combiné. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) révèlent une légère ouverture de bande interdite dans le graphène en raison de l'interaction avec l'hBN, ce qui est crucial pour les applications semi-conductrices. Les interactions de Van der Waals entre les couches assurent que les propriétés intrinsèques du graphène sont largement préservées tout en bénéficiant des avantages supplémentaires du substrat hBN.

Mots clés : Graphène, nitrure de bore hexagonal, hétérostructure, semi- métal, semi-conducteur.

Abstract

The integration of graphene with hexagonal boron nitride (hBN) in a two-dimensional (2D) heterostructure presents a promising avenue for the development of advanced electronic and optoelectronic devices. This study investigates the structural and electronic properties of the graphene/hBN heterostructure through first-principles calculations. The graphene/hBN heterostructure exhibits unique characteristics owing to the complementary properties of its constituent layers: graphene's semi-metal and hBN's semiconductor.

Structurally, the heterostructure is characterized by a lattice mismatch of approximately 1.672 %. This periodic superlattice significantly influences the electronic properties of the combined system. Density functional theory (DFT) calculations reveal a slight band gap opening in graphene due to the interaction with hBN, which is pivotal for semiconducting applications. The Van der Waals interactions between the layers ensure that the intrinsic properties of graphene are largely preserved while gaining additional benefits from the hBN substrate.

Keywords: Graphene, hexagonal boron nitride, heterostructure, semi-metal, semiconductor.

ملخص

يمثل دمج الجرافين مع نتريد البورون السداسي (hBN) في بنية غير متجانسة ثنائية الأبعاد (D2) لتطوير أجهزة إلكترونية وأجهزة ضوئية متقدمة. تحلل هذه الدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للبنية غير المتجانسة من الجرافين و hBN من خلال حسابات المبادئ الأولى. تتميز البنية غير المتجانسة من الجرافين و hBN بخصائص فريدة بسبب الخصائص التكميلية للطبقات المكونة لها: شبه المعدن للجرافين وأشباه الموصلات للنتريد البورون السداسي.

تتميز البنية غير المتجانسة بعدم توافق شبكي بحوالي 1.672%. تؤثر هذه البنية الفائقة الدورية بشكل كبير على الخصائص الإلكترونية للنظام المركب. تكشف حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) عن فتح طفيف في فجوة الحزمة في الجرافين بسبب التفاعل مع hBN، وهو أمر محوري للتطبيقات شبه الموصلة. تضمن تفاعلات فان دير فالس بين الطبقات أن الخصائص الجوهرية للجرافين محفوظة إلى حد كبير مع الاستفادة من المزايا الإضافية للركيزة hBN.

الكلمات المفتاحية: الجرافين، نتريد البورون السداسي، بنية غير متجانسة، شبه معدن، شبه موصل.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	I
Abstract	II
ملخص	III
TABLE DES MATIÈRES	IV
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XIII
Introduction générale	01

Chapitre 1 : Généralités sur le graphène et le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

1.1 Introduction	03
1.2 Le graphène	03
1.3 Le nitrure de bore (BN) bidimensionnel (2D)	05
1.4 Méthodes de synthèse des matériaux 2D	08
1.4.1 Exfoliation mécanique	08
1.4.2 Exfoliation chimique	09
1.4.3 Épitaxie	10
1.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur	10
1.5 Les heterostructures de van der Waals	11
1.5.1 Empilement de matériaux 2D	11
1.6 Préparation de l'heterostructure graphène/h-BN	12

1.7 Les applications des hétérostructures graphène /hBN	14
Références du chapitre 1	15

Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction	19
2.2 De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron	19
2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	19
2.2.2 Fondement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	20
2.3 Approximations pour l'interaction d'échange-corrélation	21
2.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	21
2.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	22
2.4 Le théorème de Bloch et l'ensemble de base des électrons	22
2.5 DFT et interactions de van der Waals	24
2.6 Code de calcul VASP	25
2.6.1 Description	25
2.6.2 Les pseudopotentiels	25
2.6.3 Le formalisme PAW	25
2.6.4 Mode d'utilisation	26
Références du chapitre 2	27

Chapitre 3 : Propriétés structurales

3.1 Introduction	29
------------------	----

3.2	Structure cristalline du graphite et du graphène	29
3.2.1	Graphite	29
3.2.2	Graphène	31
3.3	Structure cristalline du hBN 3D et du hBN 2D	32
3.3.1	nitride de bore hexagonal (hBN) 3D	32
3.3.2	Structure cristalline du nitride de bore hexagonal (hBN) 2D	34
3.4	Optimisation des paramètres de calcul E_{cut} et $n_{kz} \times n_{ky} \times n_{kx}$	35
3.4.1	Optimisation de l'énergie de coupure E_{cut}	35
3.4.2	Optimisation de nombre de points $k = n_{kz} \times n_{ky} \times n_{kx}$	36
3.5	Propriétés structurales	37
3.5.1	Calcul des paramètres cristallins du graphite et du graphène	37
3.5.2	Calcul de l'énergie de cohésion du graphite et du graphène	43
3.5.3	Calcul de l'énergie d'exfoliation du graphène à partir du graphite	44
3.6	Propriétés structurales du hBN (3D) et du hBN (2D)	45
3.6.1	Calcul des paramètres cristallins du hBN (3D) et du hBN (2D)	45
3.6.2	Calcul de l'énergie de cohésion du hBN (3D) et du hBN (2D)	49
3.6.3	Calcul de l'énergie d'exfoliation du hBN (2D) à partir du hBN (3D)	50
3.7	L'hétérostructure verticale graphène/hBN (2D)	51
3.7.1	Comparaison entre les paramètres cristallins du graphène et de l'hBN (2D) Graphene/hBN (2D)	51

3.7.2 Les trois différentes structures cristallines possibles de l'hétérostructure verticale Graphene/hBN (2D)	51
3.7.3 Calcul des paramètres de structure des trois configurations de l'hétérostructure G/hBN	53
3.7.4 Calcul de l'énergie de cohésion des trois configurations	55
3.7.4 Calcul de l'énergie de formation des trois configurations	55
Références du chapitre 3	56
Chapitre 4 : Propriétés électroniques	
4.1 Introduction	59
4.2 Propriétés électroniques du graphène	61
4.2.1 Structure de bandes	61
4.2.2 Densité d'état totale	62
4.2.3 Densités d'état partielles	62
4.3 Propriétés électroniques du hBN	63
4.3.1 Structure de bandes	63
4.3.2 Densité d'état totale	64
4.3.3 Densités d'état partielles	65
4.4 Propriétés électroniques des trois formes possibles de hétérostructures G/hBN	67
Références du chapitre 4	74
Conclusion générale	76

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1 : Généralités sur le graphène et le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

Figure 1.1 : Structure de graphite.	03
Figure 1.2 : Le graphène à partir du graphite.	04
Figure 1.3 : Schéma du réseau en nid d'abeille du graphène.	05
Figure 1.4 : Les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore : blende (cBN); wurtzite (wBN); rhomboédrique (rBN) et hexagonal (hBN).	06
Figure 1.5 : Comparaison des structures cristallines du graphite (a), du BN hexagonal (b).	07
Figure 1.6 : Structure du réseau en nid d'abeille d'un nitrure de bore hexagonal 2D.	08
Figure 1.7 : Schéma du transfert de graphène par exfoliation.	09
Figure 1.8 : L'exfoliation par voie chimique.	09
Figure 1.9 : Le principe de la technique CVD.	11
Figure 1.10 : Schéma d'un matériau 2D hétérostructure.	12
Figure 1.11 : Schéma de la méthode de transfert.	13
Figure 1.10 : méthode d'épitaxie gaz-phase.	13

Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité

Figure 2.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.	24
--	----

Chapitre 3 : Propriétés structurales

Figure 3.1 : Structure cristalline du graphite hexagonal réalisée par le programme de visualisation XCrySDen.	31
Figure 3.2 : Structure cristalline du graphène.	32
Figure 3.3 : Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 3D.	34
Figure 3.4 : Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 2D.	35
Figure 3.5 : Energie totale E en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .	37
Figure 3.6 : Energie totale en fonction du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$).	37
Figure 3.7 : Variation de l'énergie totale du graphite en fonction du volume dans l'approximation (GGA + vdW).	39
Figure 3.8 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA de graphène ajusté à équation de Murnaghan.	42
Figure 3.9 : Variation de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation GGA en ajoutant l'interaction de van der Waals (GGA + vdW) du hBN 3D.	46
Figure 3.10 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA de hBN 2D ajustée à équation de Murnaghan.	48
Figure 3.11 : (a) Synthèse expérimentale des 3 configurations de l'hétérostructure verticale C/hBN 2D. (b) Schéma des 3 hétérostructures AA (notée A dans notre étude), AB (notée C dans notre étude) et AB' (notée B dans notre étude).	52
Figure 3.12 : Les trois différentes configurations cristallines de l'hétérostructure verticale G/hBN.	53
Figure 3.13 : L'énergie totale E du graphène sur la surface de l'h-BN 2D pour les trois.	54

Chapitre 4 : Propriétés électroniques

Figure 4.1 : Première zone de Brillouin (ZB) de la structure hexagonale.	59
Figure 4.2 : Structure de bandes d'énergie du graphène calculée par la <i>GGA</i> .	61
Figure 4.3 : Densité d'état totale du graphène calculée par la <i>GGA</i> .	62
Figure 4.4 : Densités partielles du graphène calculée par la <i>GGA</i> .	63
Figure 4.5 : Structure de bandes d'énergie du hBN (2D) calculée par la <i>GGA</i> .	64
Figure 4.6 : Densité d'état totale du hBN (2D) calculée par la <i>GGA</i> .	65
Figure 4.7 : Densités partielles du hBN (2D) calculée par la <i>GGA</i> .	66
Figure 4.8 : Structure de bandes d'énergie de la forme A calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	68
Figure 4.9 : Structure de bandes d'énergie de la forme B calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	68
Figure 4.10 : Structure de bandes d'énergie de la forme C calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	69
Figure 4.11 : Densité d'état totale de la forme A calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	70
Figure 4.12 : Densité d'état totale de la forme B calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	70
Figure 4.13 : Densité d'état totale de la forme C calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	71
Figure 4.14 : Densités partielles de la forme A calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	72
Figure 4.15 : Densités partielles de la forme B calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	72
Figure 4.16 : Densités partielles de la forme C calculée par la <i>GGA + vdW</i> .	73

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 : Généralités sur le graphène et le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

- Tableau 1.1 :** les propriétés principales de graphène. 05
- Tableau 1.2:** Caractéristiques cristallines des différents types de BN, paramètres de maille a et c , distance entre atomes premiers voisins d . 06

Chapitre 3 : Propriétés structurales

- Tableau 3.1 :** Volume de l'état fondamental V_0 par GGA+vdW et comparée avec les résultats théoriques et expérimentaux pour graphite. 39
- Tableau 3.2:** Paramètres de maille a et c , les distance d_{c-c} et d du graphite. 40
- Tableau 3.3 :** Comparaison entre nos paramètres de structure graphène calculés avec des résultats théoriques et expérimentaux. 42
- Tableau 3.4 :** Énergie de cohésion du graphite calculée par la GGA+vdW et comparée avec l'expérimental. 43
- Tableau 3.5 :** Énergie de cohésion du graphène calculée par la GGA. 44
- Tableau 3.6 :** Résultat calculé de l'énergie d'exfoliation du graphène à partir du graphite comparé avec des résultats théorique et expérimental. 45
- Tableau 3.7:** Volume de l'état fondamental V_0 par GGA+vdW et comparée avec les résultats théoriques et expérimentaux pour hBN 3D. 46
- Tableau 3.8:** Paramètres de maille a et c , les distance d_{B-N} et d de l'hBN 3D. 47

Tableau 3.9 : Comparaison entre nos paramètres de structure hBN (2D) calculés avec des résultats théoriques et expérimentaux.	48
Tableau 3.10 : Énergie de cohésion du hBN (3D) calculée par la GGA+vdW.	49
Tableau 3.11 : Énergie de cohésion du hBN (2D) calculée par la GGA.	50
Tableau 3.12 : Énergie d'exfoliation du hBN (2D) à partir du hBN (3D) calculée par la GGA.	50
Tableau 3.13 : les paramètres cristallins calculés du graphène et de l'hBN (2D).	51
Tableau 3.14 : Paramètres structuraux des trois configurations A, B et C.	55
Chapitre 4 : Propriétés électroniques	60
Tableau 4.1 : Coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.	73
Tableau 4.2 : Les résultats du graphène et hBN et les trois formes possibles de l'hétérostructure.	

LISTE DES ABRÉVIATIONS

FET: Field-Effect Transistor.

DFT: Density Functional Theory.

SCF: Self-Consistent Field.

XC: Exchange-correlation.

LDA: Local Density Approximation.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

GGA+vdW: Generalized Gradient Approximation with van der Waals corrections.

BZ: Brillouin-zone.

Ecut: Cut-off Energy.

VASP: Vienna Ab-initio Simulation Package.

PAW: Projected Augmented Waves.

BND: Band structure.

TDOS: Total Density of States.

PDOS: Projected Density Of States.

VBM: Valence Band Maximum.

CBM: Conduction Band Minimum.

VB: Valence Band.

CB: Conduction Band.

G: Graphene.

G/hBN: heterostructure Graphene/ hexagonal boron nitride.

PP: Pseudo-Potentiel.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis son exfoliation mécanique en 2004, le graphène a trouvé de nombreuses applications, notamment dans le domaine des innovations en nanotechnologie, grâce à ses propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. De plus, le graphène est largement utilisé dans une variété d'autres applications, allant des capteurs de gaz inertes et des dispositifs électroniques balistiques aux supraconducteurs à haute température. Malheureusement, le graphène ne possède pas de bande interdite, ce qui est important dans de nombreuses applications nécessitant des propriétés semi-conductrices. À cet égard, il est connu que le graphène interagit bien avec une variété de substrats, notamment le SiC, le quartz et l'alumine, où la structure électronique et les propriétés du graphène peuvent être perturbées notamment par l'apparition d'une bande interdite. Bien qu'il soit nécessaire qu'une bande interdite apparait dans le graphène pour qu'il soit utile dans diverses autres applications, il est également important de maintenir les propriétés électroniques inhérentes du graphène, telles que sa haute mobilité des porteurs. En tant que tel, une hétérostructure graphène-substrat avec une interaction relativement faible est généralement préférée. De cette manière, les propriétés intrinsèques du graphène sont conservées et en même temps, l'apparition d'une bande interdite est toujours possible. Pour contourner ces problèmes, le graphène ainsi que d'autres matériaux 2D sont utilisés dans la construction d'une nouvelle génération de matériaux connus sous le nom d'hétérostructures 2D de van der Waals (vdW).

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales et électroniques d'une hétérostructure verticale G/hBN composée du graphène empilée via de faibles forces vdW sur une monocouche du nitrure de bore hexagonale (hBN 2D). Le choix de l'hBN comme monocouche de dépôt revient au fait que le graphène et l'hBN 2D ont une structure hexagonale similaire avec une discordance (mismatch) de 1.672 % entre leurs paramètres de maille.

Nous avons déterminé les trois configurations possibles de cette hétérostructure en démontrant leurs stabilités. La configuration la plus stable a un atome de carbone au-dessus d'un atome de bore, et l'autre centré au-dessus d'un anneau BN.

On a montré que l'hBN 2D a un large gap direct et peut être fabriqué par exfoliation à partir de l'hBN tridimensionnelle. Nous avons montré que le dépôt du graphène sur cette

monocouche de l'hBN 2D induit l'apparition d'un gap de l'ordre de 25 meV pour la configuration la plus stable, les deux autres configurations induisent des gaps de 45 meV et 26 meV.

Les propriétés structurales, électroniques de cette hétérostructure ont été calculées par simulation en utilisant le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) et discutées.

Ce mémoire comprend une introduction générale, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre porte sur des généralités sur le graphène, le nitrure de bore hexagonal et l'hétérostructure verticale G/hBN.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans notre calcul théorique ainsi que quelques généralités sur le code de calcul VASP.

Dans le troisième chapitre, on a présenté nos résultats de calcul des propriétés structurales du graphite, graphène, hBN 3D, hBN 2D et enfin les trois configurations possibles de l'hétérostructure G/hBN. On a comparé nos résultats avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. On a aussi calculé l'énergie d'exfoliation du graphène, de l'hBN 2D. On a aussi calculé l'énergie de formation des trois formes de l'hétérostructure verticale G/hBN confirmant la possibilité de leurs synthèses. On a aussi calculé les énergies de cohésion de toutes les structures incluses dans ce chapitre démontrant leurs stabilités.

Le dernier chapitre porte sur le calcul des propriétés électroniques du Graphène, de l'hBN 2D et des trois configurations de l'G/hBN. Les propriétés calculées portent sur la structure de bandes (BND), la densité d'état totale (TDOS) et les densités d'état partielles (PDOS).

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale.

Chapitre 1

Généralités sur le graphène et le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

Chapitre 1

Généralités sur le graphène et le nitrure de bore hexagonal bidimensionnel

1.1 Introduction

Le domaine de la recherche expérimentale et théorique sur le graphène et l'hBN bidimensionnel (2D) a connu une très grande croissance. Son objectif était d'exploiter leurs propriétés pour améliorer différents produits numériques et technologiques.

Dans ce chapitre, nous exposerons des informations générales sur le graphite hexagonal et le graphène, ainsi que le nitrure de Bore dans ses deux formes tridimensionnelles (3D) et bidimensionnelles (2D) puis l'hétérostructure vertical.

1.2 Le graphène

Le graphène a été exfolié expérimentalement à partir du graphite. Le graphite est le carbone pur. Le graphite est composé d'une structure lamellaire (plans de couches parallèles). Deux plans sont espacés de 0,334 nm. Chaque plan est formé d'un réseau hexagonal (en nid d'abeille) d'atomes de carbone ^[1] (Figure 1.1). Les liaisons entre les atomes d'un même plan sont covalentes, chaque atome est relié à trois atomes voisins. Ces liaisons sont constituées d'orbitales moléculaires de type sp^2 . Les liaisons entre les couches parallèles dans la direction Oz sont de type van der Waals, qui sont des liaisons faibles ^[3].

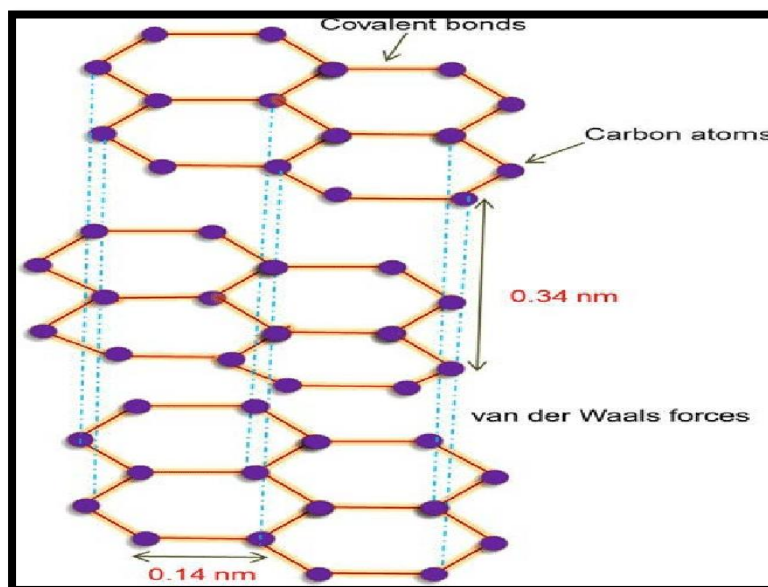


Figure 1.1 : Structure de graphite ^[2].

Le graphène est une couche atomique unique d'un cristal de graphite. Théoriquement, le graphène a été étudié depuis soixante ans. Les recherches ont mis en évidence la seule structure de bande électronique du graphène et démontré ses caractéristiques mécaniques et électroniques remarquables [4,5].

Entre 1935 et 1937, deux articles essentiels ont été publiés, fondés sur des arguments théoriques, ont soutenu que les cristaux 2D étaient instables sur le plan thermodynamique et ne pouvaient exister [6,7]. L'idée d'instabilité des cristaux 2D a été confirmée en 1968, après de nombreuses observations expérimentales. Cependant, plusieurs essais d'extraction de feuilles simples de graphène à partir du graphite ont été réalisés [8]. Pour la première fois, le graphène a été observé à la fin des années 60 en tant que structure désordonnée sur des surfaces en platine chauffé sous ultraviolet [9]. En 1999, Ruoff *et al* ont tenté par la voie de l'exfoliation micromécanique du graphite de synthétiser une couche unique de carbone [10]. Mais c'est en 2004 que le premier dépôt d'une monocouche de graphène a été réalisé par le groupe de Novoselov, ouvrant la voie à la validation expérimentale des prédictions théoriques [11]. La figure 1.2 présente une feuille de graphène extraite du graphite.

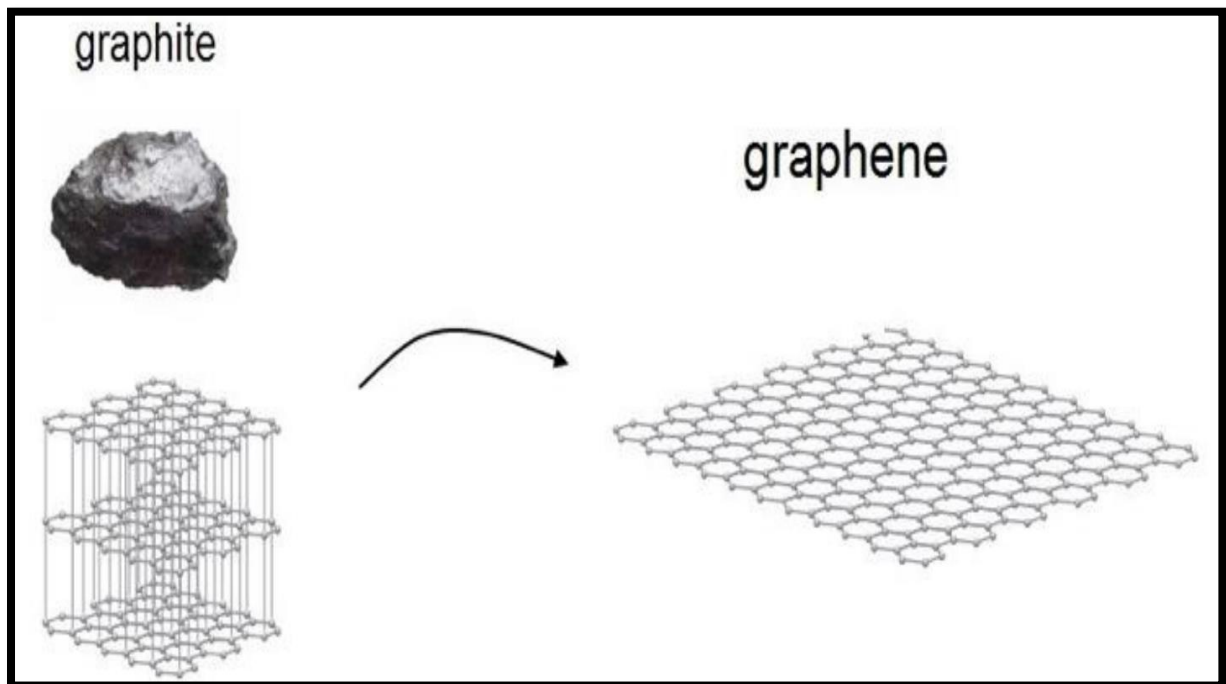


Figure 1.2 : Le graphène à partir du graphite [12].

De même que pour une couche de graphite, le graphène est composé d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille avec une liaison de longueur 141 pm [13] (Figure 1.3). C'est le matériau 2D le plus fin [14], le plus solide [15] et le plus conducteur [16] connu à ce jour.

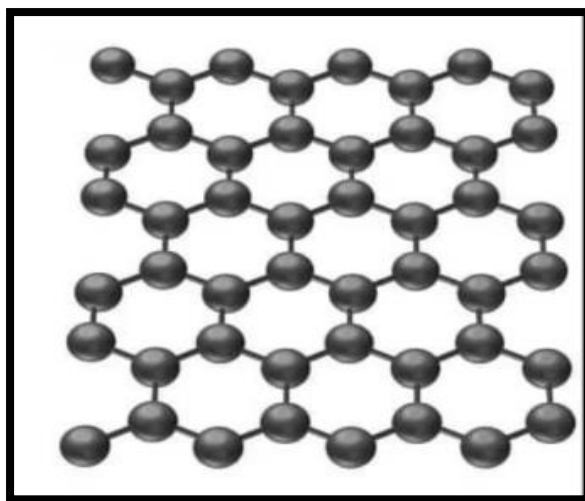


Figure 1.3: Schéma du réseau en nid d'abeille du graphène^[17].

Les propriétés principales du graphène sont présentées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : les propriétés principales de graphène^[18].

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D
Module de Young	~1 (TPa)
Résistance mécanique	~130 (MPa)
Conductivité thermique	$5 \cdot 10^3$ (W/ (m*K))
Conductivité électrique	$6 \cdot 10^3$ (S/cm)
Mobilité des charges	$\sim 2 \cdot 10^5$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Surface spécifique	2600 (m ² /g)

1.3 Le nitrure de bore (BN) bidimensionnel (2D)

Le nitrure de bore tridimensionnel n'existe pas dans la nature. Pour la première fois, il a été synthétisé expérimentalement en 1842^[19]. Ce matériau composé d'un nombre égal d'atomes de bore et d'azote existe sous diverses formes cristallines comme illustré dans la figure 1.4. Les formes cristallines sont au nombre de 4 structures différentes: le nitrure de bore hexagonal (hBN) (équivalent du graphite), le nitrure de bore blende (cBN) (équivalent du

diamant), le nitrure de bore wurtzite (wBN) (équivalent du diamant hexagonal) et le nitrure de bore rhomboédrique (rBN).

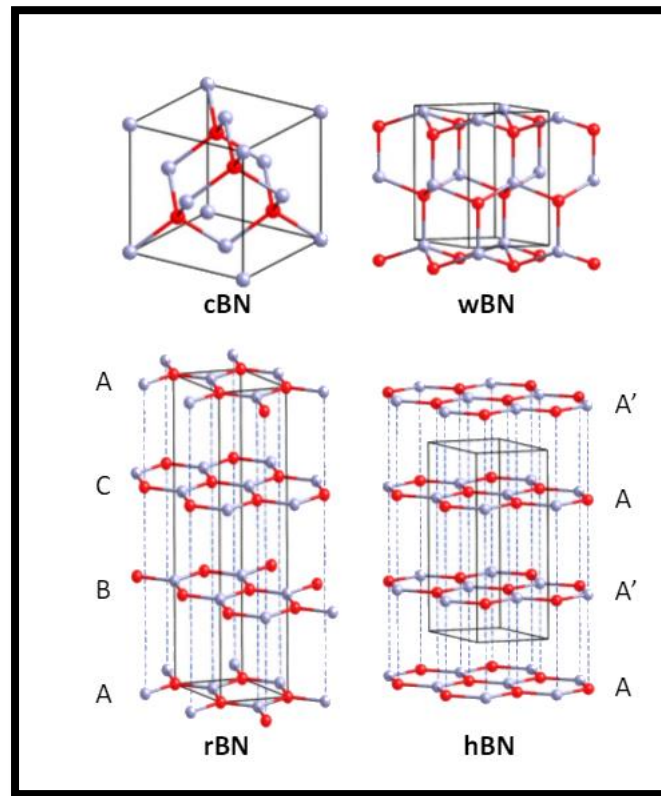


Figure 1.4: Les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore : blende (cBN); wurtzite (wBN); rhomboédrique (rBN) et hexagonal (hBN) ^[30].

Les caractéristiques cristallines des différentes formes de BN sont résumées dans le tableau 1.2 ci-dessous

Tableau 1.2: Caractéristiques cristallines des différents types de BN, paramètres de maille a , c et la distance entre atomes premiers voisins d ^[20].

hybridation	phase	a (Å)	c (Å)	d (Å)
sp^2	h-BN	2.504	6.661	1.445
sp^2	r-BN	2.504	10.010	1.450
sp^3	c-BN	3.615	-	1.567
sp^3	w-BN	2.550	4.230	1.576

Nous nous intéressons à la phase hexagonale de nitrure de bore 3D appelé graphite blanc (indiqué par hBN ou α BN)^[21] dont la structure est similaire à celle du graphite de par sa structure et ses paramètres cristallins très proches ($a=0.2464$ nm et $c=0.6738$ nm pour le graphite). Comme pour le graphite, il présente une structure en feuillets, formée de l'empilement de type AA'A (figure 1.5) de plans du BN pour le hBN et du carbone pour le graphite. Cependant, la différence de la nature chimique des éléments B et N dans les plans a pour conséquence que les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite. De plus, les différentes couches du BN sont superposées de telle manière que les atomes de bore des hexagones de la couche inférieure font face aux atomes d'azotes de la couche supérieure. Les liaisons entre les différents plans sont de type van der Waals comme pour le graphite et présente un certain caractère ionique pour le hBN ; les plans sont espacés de 3.3\AA . Les hexagones constituant les feuillets sont formés de liaisons covalentes BN (hybridation sp^2) distancée de 1.45\AA . La force de la liaison BN dans le plan est donc beaucoup plus forte que celle entre les plans. C'est la particularité de cette structure qui est à l'origine des propriétés électroniques, vibrationnelles et optiques du hBN ^[22].

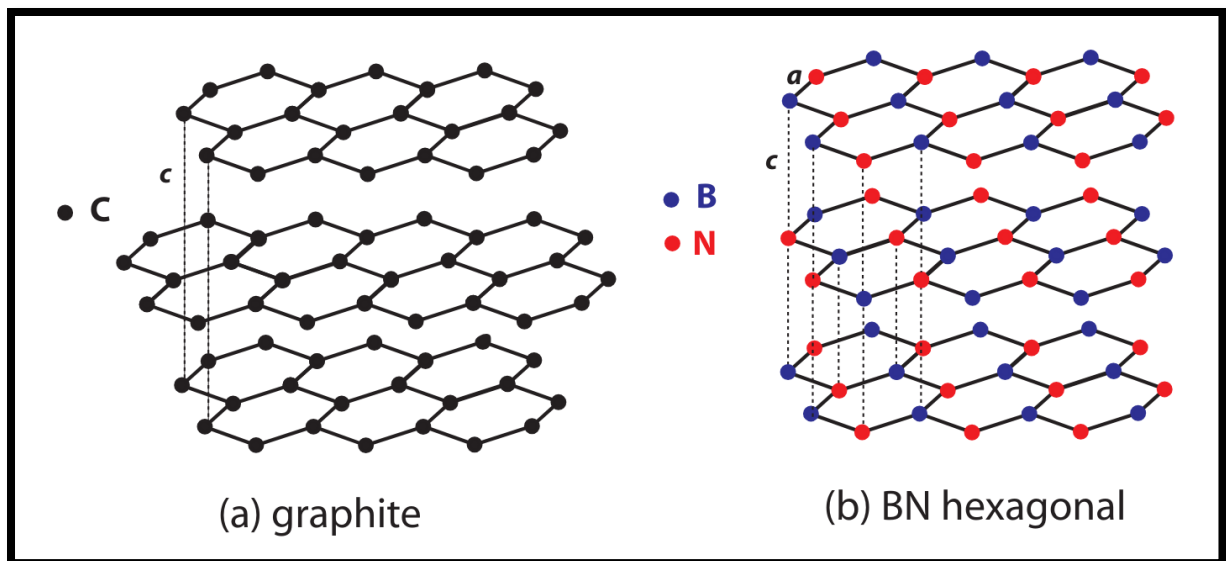


Figure 1.5: Comparaison des structures cristallines du graphite (a), du BN hexagonal (b) ^[22].

Le hBN 2D a été synthétisé à partir de sa structure 3D. Sa structure est très voisine de celle du graphène (1.8% de désaccord du paramètre de maille) (Figure 1.6). C'est un semi-conducteur à large gap de 6 eV ^[23]. Son large gap en fait, pour l'instant, un matériau moins attractif que ses cousins (AlN, GaN) pour l'optoélectronique visible. Néanmoins, il est déjà

utilisé dans plusieurs dispositifs 2D notamment grâce à son inertie chimique ainsi que son caractère isolant ^[24].

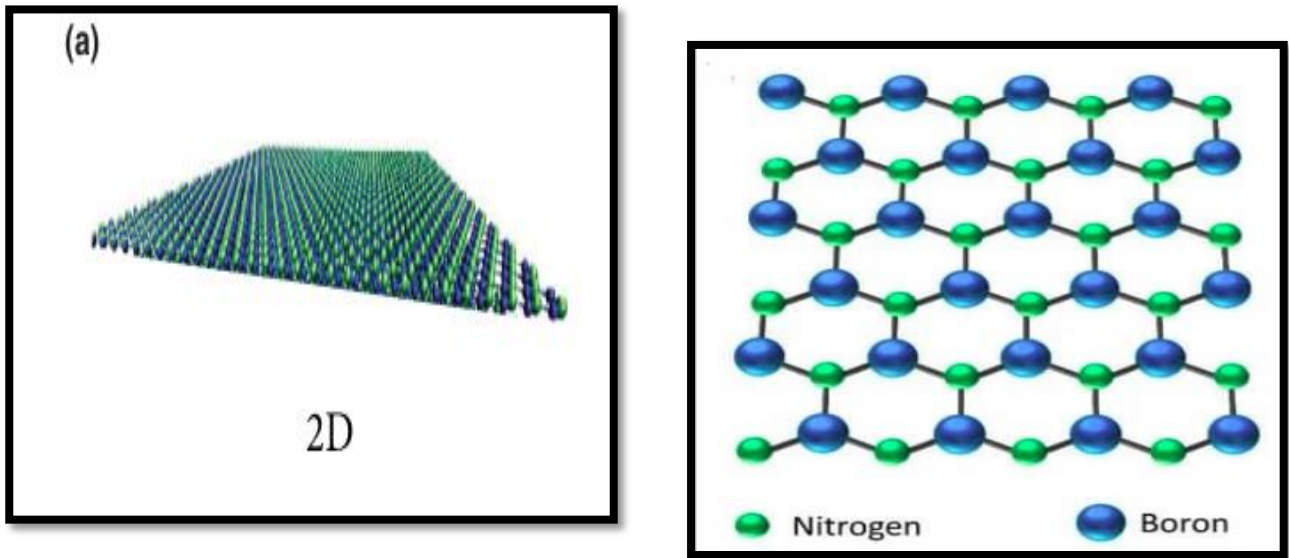


Figure 1.6 : Structure du réseau en nid d'abeille d'un nitrure de bore hexagonal 2D ^[25].

1.4 Méthodes de synthèse des matériaux 2D

Parmi les méthodes de synthèse des matériaux 2D, on peut citer :

1.4.1 Exfoliation mécanique

Avant 2004, on disait que le graphène était thermodynamiquement instable à température ambiante. En 2004, la technique du graphène exfolié a été développée indépendamment par l'équipe d'Andre Geim de l'Université de Manchester. Cette technique a permis la séparation de la première feuille de graphène. Cette technique comprend l'obtention de graphène à partir de graphite et de ruban adhésif. On utilise du graphite naturel (sous forme de particules) et du ruban adhésif pour déchirer certains des plans de graphite. La force entre les plans de graphène est très faible. Ensuite, on colle le graphite déchiré sur la tranche de silicium oxydé plusieurs fois. Avec cette technique, nous pouvons obtenir des cristaux de graphène d'une taille allant jusqu'à 100 μm . L'avantage de cette méthode est évident elle ne requiert aucun matériel, elle est simple et rapide. La qualité du graphène obtenu dépend de la quantité initiale utilisée. Les feuillets de graphène sont produits avec très peu de défauts. Une simple méthode optique permet visualisation de l'échantillon ^[26,27,28] Le principe de cette technique est représentée dans la figure (1.7).

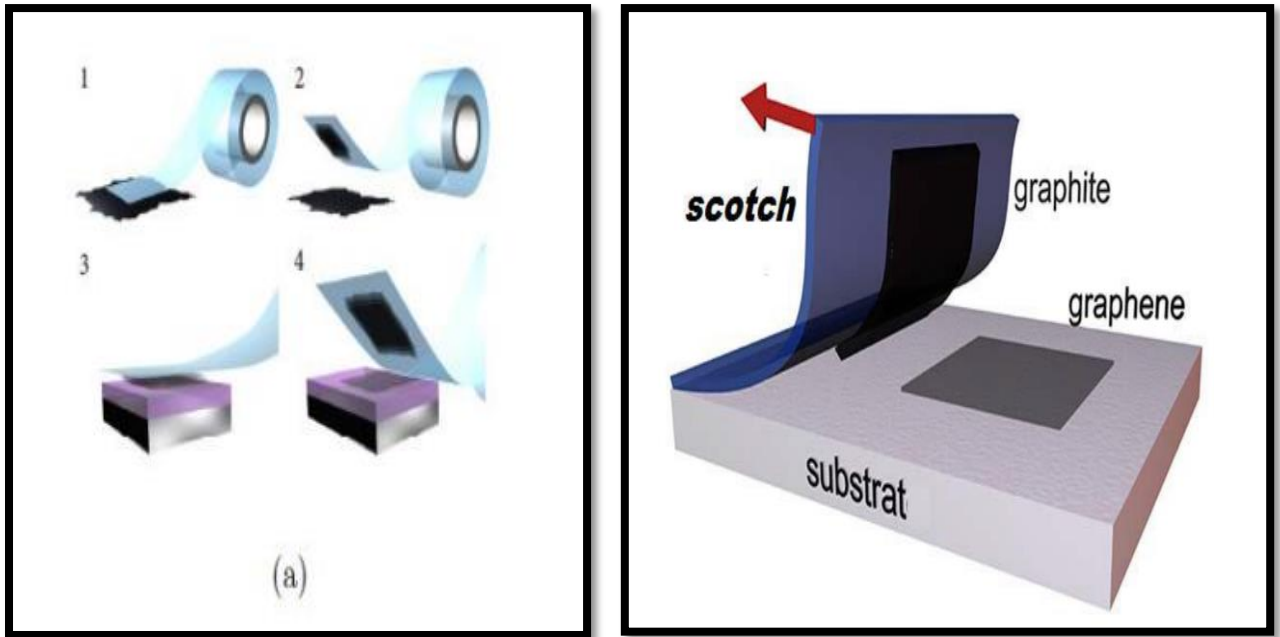


Figure 1.7 : Schéma du transfert de graphène et de hBN 2D par exfoliation ^[29].

1.4.2 Exfoliation chimique

- Des fragments épais de cristaux ou des poudres de cristallites sont plongés en solution dans un solvant (comme l'éthanol).
 - Puis ils sont exposés aux ultrasons afin de briser les liaisons faibles entre plans.
 - Les cristaux 2D obtenus sont dispersés à nouveau lors d'une étape de centrifugation.
 - La dernière étape consiste à prélever une goutte de la solution et la déposer sur un substrat. Cette technique permet de déposer des cristaux exfoliés sur tout type de substrat ^[24].
- L'exfoliation par voie chimique représentée dans la figure (1.8).

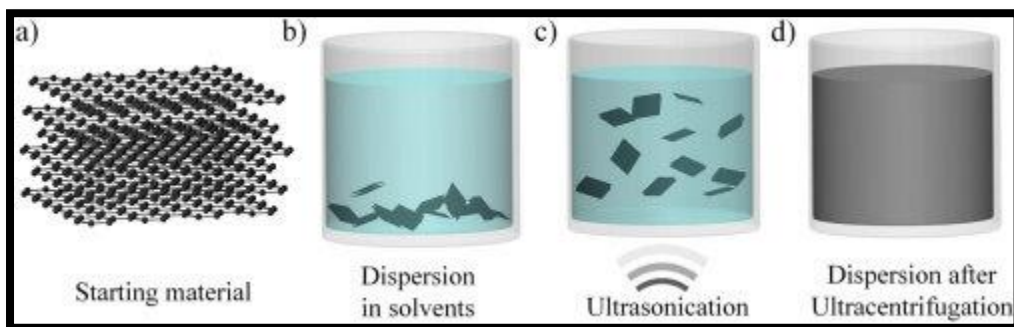


Figure 1.8: L'exfoliation par voie chimique ^[24].

1.4.3 Épitaxie

Le groupe de recherche de Claire Berger de l'Institut de technologie de Géorgie de Grenoble a développé la synthèse du graphène par épitaxie. La méthode consiste à utiliser du carbure de silicium pour faire croître du graphène. Afin de réduire le carbure de silicium et d'évaporer par sublimation (décomposer thermiquement) les atomes de silicium dans la couche externe, le chauffage sous vide est effectué à une température très élevée, environ 1300°C [30, 31,32].

Après un laps de temps défini, les atomes de carbone restants se réorganisent, formant une couche de graphène. La technique de l'épitaxie permet la croissance de graphène de haute qualité. Les limitations de cette méthode conduisent à une petite surface de graphène, et ne permettent pas de contrôler le nombre de couches [33].

1.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur

L'approche de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) s'est avérée être de loin la technique la plus efficace pour produire du graphène de haute qualité à grande échelle qui peut être compatible et intégré dans les dispositifs. De plus, cette technique, se révèle être peu coûteuse [34].

Le nombre de métaux utilisés pour réaliser cette technique est limité ; on peut citer le cobalt (Co), l'iridium (Ir), le platine (Pt), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu). Le cuivre est actuellement le métal le plus couramment employé pour la qualité du graphène produit, les coûts financiers et les caractéristiques mécaniques. Pour synthétiser le graphène au hBN 2D, il faut bombarder la surface du cuivre qui est chauffée à haute température, environ 1000°C, à l'aide de gaz d'hydrocarbures qui vont se décomposer à la surface en atomes de carbone simple et un résidu gazeux dû à la décomposition du gaz. Les gaz d'hydrocarbures sont utilisés le plus courant sont le méthane, l'acétylène ou l'éthylène [34]. Le principe de la technique CVD représentée dans la figure (1.9).

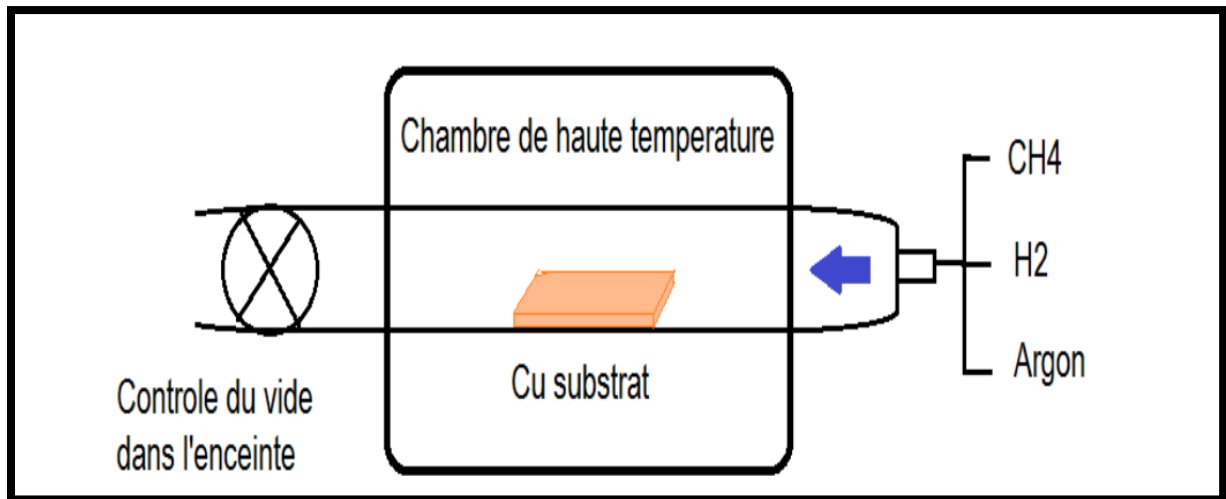


Figure 1.9: Le principe de la technique CVD^[35].

1.5 Les heterostructures de van der Waals

1.5.1 Empilement de matériaux 2D

Les matériaux de van der Waals (vdW) sont caractérisés par des couches élémentaires, composées de liaisons covalentes au sein d'une même couche, et dont les interactions dominantes entre couches sont régies par les forces de vdW. Ces forces inter-couches sont d'intensité plus faible que les liaisons covalentes et permettent l'exfoliation mécanique couche par couche de façon relativement aisée. En partant de ce principe il est alors envisageable de reconstruire du graphite à partir de plans de graphène. Ce genre d'homostructure peut avoir un intérêt dans l'étude de l'interaction entre deux plans de graphène en fonction de l'orientation relative de leurs directions cristallographiques ou bien dans le cadre de la structure de bande particulière de multi feuillet de graphène^[36].

Par ailleurs, empiler différents matériaux de vdW dans des hétérostructures (figure 1.10) apparaît prometteur dans le but de contrôler les propriétés des dispositifs. En effet, la grande quantité de matériaux 2D, ainsi que la diversité de leurs propriétés électroniques intrinsèques permettent d'envisager de nouvelles structures avec un degré de liberté sur le choix de matériaux. Par ailleurs, le rôle de l'orientation cristalline relative entre les matériaux donne accès à de nouvelles propriétés et un contrôle encore plus précis des interactions entre matériaux^[37].

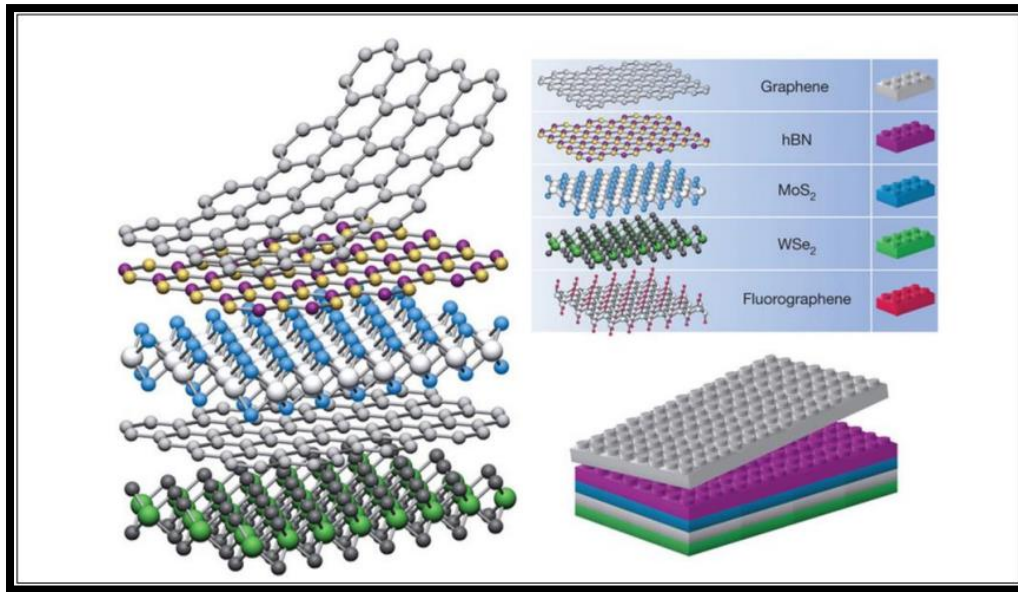


Figure 1.10: Schéma d'un matériau hétérostructure 2D ^[38].

Le h-BN est un matériau d'étude très intéressant à bien des égards. Il représente actuellement le matériau de choix pour les hétérostructures de van der Waals (vdW) à base de graphène grâce à sa structure en nid d'abeille et avec une maille cristalline très proche de celle du graphène. Dans cet esprit scientifique de recherche que nous nous sommes intéressé dans le cadre de ce mémoire à l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'hétérostructure verticale du graphène sur l'hBN 2D (C/hBN).

1.6 Préparation de l'heterostructure graphène/h-BN

De 2010 à aujourd'hui, plusieurs méthodes de préparation des hétérostructures de graphène/h-BN ont été développées parmi lesquelles :

a) Méthode de transfert Wet (Wet transfer method)

Dean *et al.* ^[39] ont préparé un dispositif de transistor en graphène à haute mobilité en transférant mécaniquement du graphène sur un substrat de h-BN la figure (1.11). La mobilité électronique mesurée était supérieur à celle du graphène sur un substrat de silice dans les mêmes conditions. Dans cette méthode, le graphène était en contact avec une solution aqueuse, c'est pour cette raison qu'elle était désignée sous le nom de "Wet transfer".

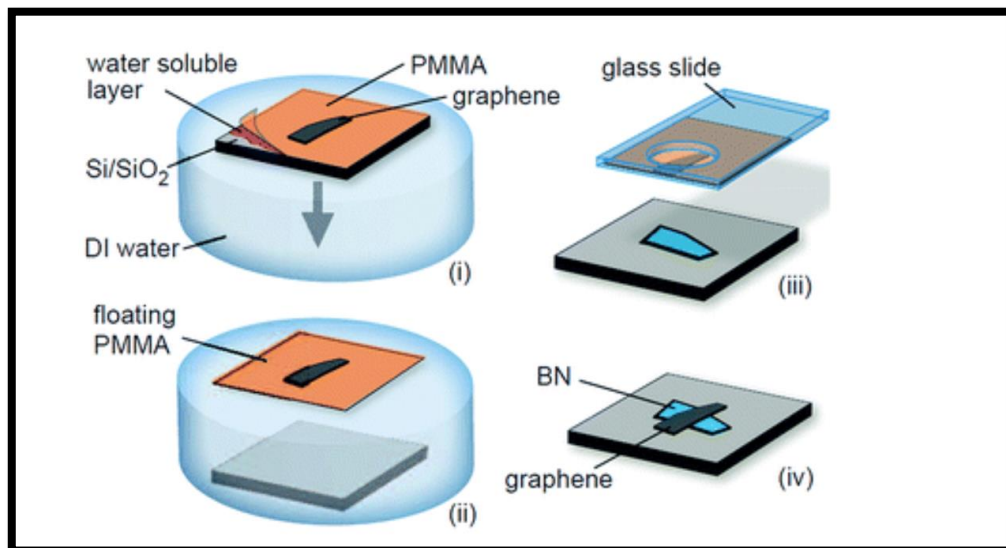


Figure 1.11 : Schéma de la méthode de transfert ^[39].

b) Méthode d'épitaxie gaz-phase

En 2013, Yang *et al* ^[38] ont mis en œuvre une croissance épitaxiale contrôlée de hétérostructures de van der Waals, avec du graphène sur un substrat d'h-BN, en utilisant le méthane comme source de gaz et une technique d'épitaxie en phase vapeur améliorée par plasma à distance

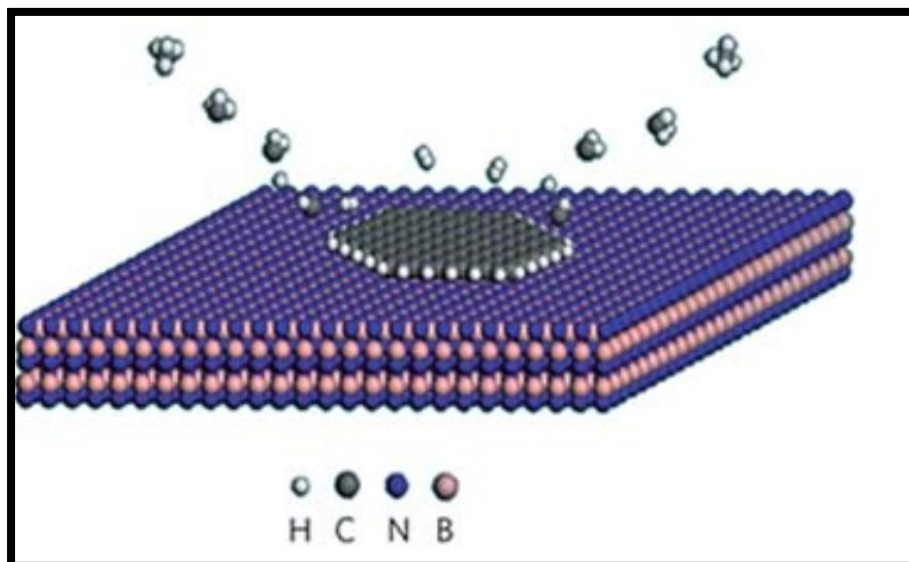


Figure 1.12 : méthode d'épitaxie gaz-phase ^[38].

1.7 Les applications des hétérostructures graphène /hBN

L'utilisation de h-BN comme substrat pour le graphène visait à résoudre les problèmes de contrainte comme par exemple le dopage indésirable du graphène imposée par d'autres substrats comme le silicium. En plus, la formation d'une hétérostructure de van der Waals de graphène/h-BN augmente la mobilité du graphène et facilite la fabrication de dispositifs fonctionnels nanométriques, avec un large potentiel d'application et une importance pratique comme Transistor à effet de champs (FET Field Effect Transistor)^[40], les capteurs ^[41], les photo détecteur^[42], LED^[43].....etc.

Références

- [1] T. Gould, Z. Liu, J. Liu, J. Dobson, Q. Zheng, S. Lebègue, Binding and interlayer force in the near-contact region of two graphite slabs: experiment and theory, *J. Chem. Phys.* 139, (2013) 224704.
- [2] Z. Khan, A. Kausar, H. Ullah, a Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties and Relevance, *POLYM-PLAST TECHNOL.* 55, (2015) 10.
- [3] Jean-Noël Fuchs LPS, Univ, paris-sud et CNRS, l'électronique de demain sera – telle au graphène ?, (2009).
- [4] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71, (1947) 622.
- [5] J. Slonczewski, P. Weiss, Band structure of graphite, *Phys. Rev.* 109, (1958) 272.
- [6] R. Peierls, Quelques propriétés typiques des corps solides, *Annales de l'institut Henri Poincaré*, (1935) 177-222.
- [7] L. D. Landau, Zur Theorie der phasenumwandlungen II, *Phys. Z. Sowjetunion.* 11, (1937) 26-35.
- [8] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.* 176, (1968) 250.
- [9] J. W. May, Platinum surface LEED rings, *Surface Science.* 17, (1969) 267-270.
- [10] X. Lu, M. Yu, H. Huang et R. S. Ruoff, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, *Nanotechnology.* 10, (1999) 269.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *science.* 306, (2004) 666-669.
- [12] M. Skoda, I. Dudek, A. Jarosz et D. Szukiewicz, Graphene: one material, many possibilities—application difficulties in biological systems, *J. Nanomater.* 2014, (2014).
- [13] J. H. Warner. R. Margine, M. Mukai, A. W. Robertson, F. Giustino, A. I. Kirkl. *Science* 337. 6091, (2012) 209.

- [14] Z. Ni, H. Wang, J. Kasim, H. Fan, T. Yu, Y. Wu et al, Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano. Lett.* 7, (2007) 2758-2763.
- [15] C. Chen, S. Rosenblatt, K. Bolotin, W. Kalb, P. Kim, I. Kymissis et al, Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout, *Nat. Nanotechnol.* 4, (2009) 861-867.
- [16] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim H. L. Stormer, *Solid State Commun.* 146 (351), (2008) 9-10.
- [17] A. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Новоселов, A. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics.* 81, (2009) 109-162.
- [18] M. El Achaby, Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, (2012).
- [19] A. PLAUD, Excitons in lamellar boron nitride: study of the hexagonal and rhombohedral phases and of 2D heterostructures, Paris-Saclay, (2020) 573.
- [20] M. I. Petrescu et al., Structure and properties modifications in boron nitride, Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms, *U.P.B. Sci. Bull. B* 69, (2007) 1454.
- [21] A. Soltani, Croissance de films minces de nitrure de bore hexagonal et cubique par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : caractérisations optiques et électriques. Autre [cond-mat.other].Univ. Paul Verlaine - Metz, (2001).
- [22] P. Jaffrennou, Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore. Matière Condensée [cond-mat]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, (2008).
- [23] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, and M. Alouani, Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride, *Phys. Rev. Lett.* 96, (2006).
- [24] L. Schue, Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp^2 : des cristaux massifs aux feuillets atomiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay, (2017).

- [25] K. Watanabe and T. Taniguchi, Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8, (2011) 977-989.
- [26] A. Allard, Etude ab initio des phonons du graphène sur substrats métalliques, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2011).
- [27] E. Moreau, Elaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2011).
- [28] F. Hiebel, Etude de l'interface graphène-SiC (000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [29] R. Rudrapati, Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries, (2020).
- [30] M. Sprinkle, P. Soukiassian, W. De Heer, C. Berger, and E. Conrad, Epitaxial graphene: the material for graphene electronics, *Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. 3, (2009) A91-A94.
- [31] L. Zhi and K. Müllen, A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials, *J. Mater. Chem.* 18, (2008) 1472-1484.
- [32] C. D. Kim, B. K. Min and W. S. Jung, Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. 47, (2009) 1610-1612.
- [33] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, and J. N. Coleman, High-concentration solvent exfoliation of graphene, *small*. 6, (2010) 864-871.
- [34] K. Dalla Francesca, Exfoliation du graphène par voie liquide en vue d'une application aux contacts électriques, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2016).
- [35] J. Lloyd-Hughes and T. I. Jeon, A review of the terahertz conductivity of bulk and Nano-materials. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 33, (2012) 871-925.

- [36] J. H. Warner, M. Mukai, and A. I. Kirkland, Atomic structure of ABC rhombohedral stacked trilayer graphene ACS Nano. 6, (2012) 5680-5686.
- [37] S. Roth, F. Matsui, T. Greber, and J. Osterwalder, Chemical vapor deposition and characterization of aligned and incommensurate graphene / hexagonal boron nitride heterostack on Cu (111), Nano. Lett. 11, (2013).
- [38] W. Yang , G. Chen , Z. Shi , C. C. Liu , L. Zhang , G. Xie , M. Cheng , D. Wang , R. Yang and D. Shi , Nat. Mater. 12, (2013) 792-797.
- [39] C. R. Dean , A. F. Young , I. Meric , C. Lee , L. Wang , S. Sorgenfrei , K. Watanabe , T. Taniguchi , P. Kim and K. L. Shepard, Nat. Nanotechnol. 5, (2010) 722.
- [40] S. Liatard, Complexes de Ruthénium Bis-Terdentates pour la réalisation d'assemblages photoactivables, (2012).
- [41] A. Eichler, J. Moser, J. Chaste, M. Zdrojek, I. Wilson-Rae and A. Bachtold, Nat. Nanotechnol. 6, (2011) 339-342.
- [42] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, Nat. Photonics. 4, (2010) 611.
- [43] F. Withers , P. Z. O. Del , S. Schwarz , S. Dufferwiel , P. Walker , T. Godde , A. P. Rooney , A. Gholinia , C. Woods and P. Blake , Nano. Lett. 15, (2015) 8223 -8228.

Chapitre 2

La théorie de la fonctionnelle de la densité

Chapitre 2

La théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Ce chapitre donne une introduction aux calculs des propriétés structurales et électroniques ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul de ces propriétés revête une importance cruciale dans le schéma de modélisation multi-échelle des matériaux. La plupart des propriétés d'un solide dépendent du comportement de ses électrons, et afin de les modéliser ou de les prédire, il est nécessaire de disposer d'une méthode précise pour calculer ces propriétés. La DFT est basée sur la théorie quantique et n'utilise aucun paramètre ajustable ou empirique : les seules données d'entrée sont le numéro atomique des atomes constitutifs et quelques informations structurales initiales. Le problème complexe des interactions entre les électrons est remplacé par un problème équivalent d'électron unique, dans lequel chaque électron se déplace dans un potentiel effectif. La DFT a été appliquée avec succès à la détermination de propriétés structurales ou dynamiques (structure cristalline, densité de charge, magnétisation, spectres de phonons, etc.) d'une grande variété de solides. Son efficacité a été reconnue par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1998 à l'un de ses auteurs, Walter Kohn.

2.2 De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron

La structure électronique d'un matériau est en principe obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ du système décrit par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ des électrons en interaction (avec des positions \mathbf{r}) et des noyaux (avec des positions \mathbf{R}). Cependant, un tel problème à plusieurs corps ne peut pas être résolu exactement, d'où la nécessité de faire recours à des approximations.

2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont supposé que le mouvement des électrons peut être découplé du mouvement des noyaux. Cela est justifié par les vitesses beaucoup plus grandes des électrons par rapport aux vitesses des noyaux plus lourds : les électrons répondent quasi-instantanément au mouvement des noyaux et l'on peut considérer que les électrons restent dans leur état fondamental pendant le déplacement des noyaux. Par conséquent, la fonction d'onde électronique $\Psi(\mathbf{r})$ est déterminée pour des positions fixes \mathbf{R} des noyaux et la

dépendance en R peut être négligée. Cette approximation peut être considérée comme valide dans la plupart des cas et en particulier tant que le couplage électron-phonon n'est pas fondamental dans les propriétés étudiées. L'Hamiltonien H du système devient donc celui des électrons en interaction se déplaçant dans le champ externe créé par les noyaux fixes.

Le caractère à plusieurs corps des interactions électron-électron nécessite une simplification supplémentaire et la prochaine transformation constitue le fondement de la DFT.

2.2.2 Fondement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans cette théorie, l'équation de Schrödinger est exprimée pour un système équivalent d'électrons indépendants caractérisés par des fonctions d'onde d'électron unique $\phi_i(r)$ et dont la densité électronique est la même que celle du système avec des électrons en interaction. Cette théorie est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ^[1] qui ont montré que la densité de charge mono-électronique $n(r)$ peut être choisie comme variable fondamentale pour la description de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. Cette densité $n(r)$ ne dépend que des trois coordonnées spatiales, ce qui simplifie considérablement le problème à plusieurs corps.

- Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

1^{er} théorème : toutes les quantités physiques sont des fonctionnelles de la densité électronique $n(r)$ du système, en particulier l'énergie totale.

2^{ème} théorème : la densité électronique physique (ou « réelle ») d'un système est celle qui minimise la fonctionnelle d'énergie totale du système (principe variationnel).

La fonctionnelle de l'énergie totale est définie comme suit :

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r, R) n(r) dr + E_{XC}[n(r)] \quad (1)$$

La première expression correspond à l'énergie cinétique des électrons non interactifs. Les corrections à cette expression dues à l'interaction à plusieurs corps des électrons sont incluses dans le dernier terme, le terme d'échange-corrélation. La deuxième expression correspond aux interactions coulombiennes entre les électrons. Les interactions coulombiennes entre les électrons et les noyaux sont incluses dans le terme de potentiel externe $V_{ext}(r, R)$.

La densité de charge électronique est déterminée à partir des fonctions d'onde d'électron unique $\phi_i(r)$ selon l'expression :

$$n(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2)$$

Avec N représentant le nombre d'états occupés pour tous les atomes du système.

La minimisation de la fonctionnelle d'énergie par rapport à la densité électronique donne lieu à un problème de valeurs propres, appelé l'équation de Kohn-Sham ^[2], qui prend la forme d'une équation de Schrödinger uniparticulaire :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3)$$

Le potentiel effectif V_{eff} est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r, R) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \quad (4)$$

Avec V_{xc} le potentiel d'échange-corrélation défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial n(r)} \quad (5)$$

La dérivation de l'équation de Kohn-Sham à une particule ^[3] à partir de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps est formellement exacte. Si tous les termes d'interaction dans l'équation ^[4] étaient connus, la solution du problème serait exacte. Malheureusement, l'expression analytique exacte de l'interaction d'échange-corrélation V_{XC} n'est pas connue. Diverses approximations peuvent être utilisées pour ce terme et elles déterminent généralement la précision des calculs. L'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont parmi les approximations les plus courantes, et sont présentées ci-dessous.

2.3 Approximations pour l'interaction d'échange-corrélation

2.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des premières et des plus courantes approximations pour l'interaction d'échange-corrélation. Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation du système est égale à celle d'un gaz électronique homogène avec la densité $n(r)$.

L'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation d'un tel gaz électronique homogène est connue :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] dr \quad (6)$$

où ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz électronique homogène de densité n . ε_{xc}^{hom} peut être exprimé sous différentes formes analytiques paramétrées, parmi lesquelles on trouve celles de Hedin-Lundqvist^[15], Barth-Hedin^[16], Vosko-Wilk-Nusair^[17], Ceperley-Alder^[18], Perdew-Zunger^[19], etc. L'approximation LDA, en principe, est adéquate pour les systèmes avec une faible variation spatiale de la densité électronique, mais elle s'avère efficace pour une grande variété de matériaux. Cependant, elle échoue significativement dans la description de nombreuses propriétés des composés d et f. Les énergies de liaison sont notamment surestimées^[20].

2.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du Gradient Généralisé GGA est une approximation plus élaborée de l'interaction d'échange-corrélation, qui consiste à prendre en compte le caractère non uniforme de la densité électronique en remplaçant ε_{xc}^{hom} par une fonction semi-locale de la densité électronique et de la magnitude de son gradient.

$$E_{xc}[n] = \int f(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (7)$$

Où f est une fonction analytique qui peut également être paramétrée de différentes manières. Les plus courantes sont les paramétrisations Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[21] et Perdew-Wang^[22]. Pour la plupart des matériaux, la GGA améliore la LDA en ce qui concerne les énergies de liaison entre atomes. Cependant, les approximations GGA et LDA sont connues pour la sous-estimation de la bande interdite des semi-conducteurs de 30 à 80 % et pour décrire de manière inexacte la structure de bande des matériaux fortement corrélés.

2.4 Le théorème de Bloch et l'ensemble de base des électrons

La résolution de l'équation de Kohn-Sham peut être simplifiée en exploitant la périodicité du système^[3]. Dans les systèmes cristallins tridimensionnels, le potentiel effectif est périodique et peut être exprimée sous la forme :

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

où T est un vecteur de translation du réseau cristallin. Le théorème de Bloch énonce alors que toutes les solutions de l'équation de Kohn-Sham peuvent être écrites sous la forme d'un produit d'une onde plane avec une fonction $u_{i,k}(r)$ ayant la périodicité du cristal :

$$\varphi_i(k; r) = u_{i,k}(r)e^{ik \cdot r} \quad (9)$$

En raison de la périodicité du Cristal, les vecteurs k sont limités à la maille primitive du réseau réciproque, la première zone de Brillouin (ZB). En pratique, la ZB doit être échantillonnée par un nombre fini de points k , ce qui est généralement réalisé par le schéma de Monkhorst-Pack^[3]. Afin de résoudre l'équation de Kohn-Sham (3), il est nécessaire de choisir la forme analytique de l'ensemble de base électronique sur lequel les fonctions d'onde seront développées.

La fonction φ_i est une combinaison linéaire des fonctions de base χ :

$$\varphi_{ik}(r) = \sum_j c_{j,ik} \chi_{jk}(r) \quad (10)$$

où les fonctions de base χ satisfont le théorème de Bloch.

Les différentes méthodes basées sur la DFT se différencient par le choix des fonctions de base χ . Les fonctions de base peuvent être des ondes planes (dans les méthodes du Pseudo Potentiels)^[4,5], des ondes planes augmentées (dans les méthodes PAW^[6], OPW^[7] ou APW^[8]), des ondes sphériques augmentées (ASW)^[9], des orbitales muffin-tin (dans la méthode LMTO)^[10], des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) ou gaussiennes (LCGO), etc^[11,12]. L'équation de Kohn-Sham (3) est résolue de manière auto-cohérente : une densité de charge initiale $n_0(r)$ (généralement calculée par la superposition de densités atomiques) est utilisée pour dériver les différents termes du potentiel effectif de l'équation (4). Le problème aux valeurs propres est résolu pour cette densité d'essai, et une nouvelle densité électronique $n(r)$ est obtenue à partir des fonctions d'ondes propres selon l'expression de l'équation (2). Un mélange approprié, de la densité nouvellement obtenue et celle de la précédente est utilisé, pour construire le nouveau potentiel effectif afin de résoudre à nouveau l'équation de Kohn-Sham. Ce processus est répété jusqu'à ce que les résultats (énergie totale, densité de charge) convergent, c'est-à-dire qu'ils ne varient plus (ou moins que la limite choisie) pendant le processus itératif. On aboutit alors à la densité de notre état fondamental qui nous permettra de calculer d'autres propriétés.

Nous pouvons résumer ce cycle par le schéma suivant :

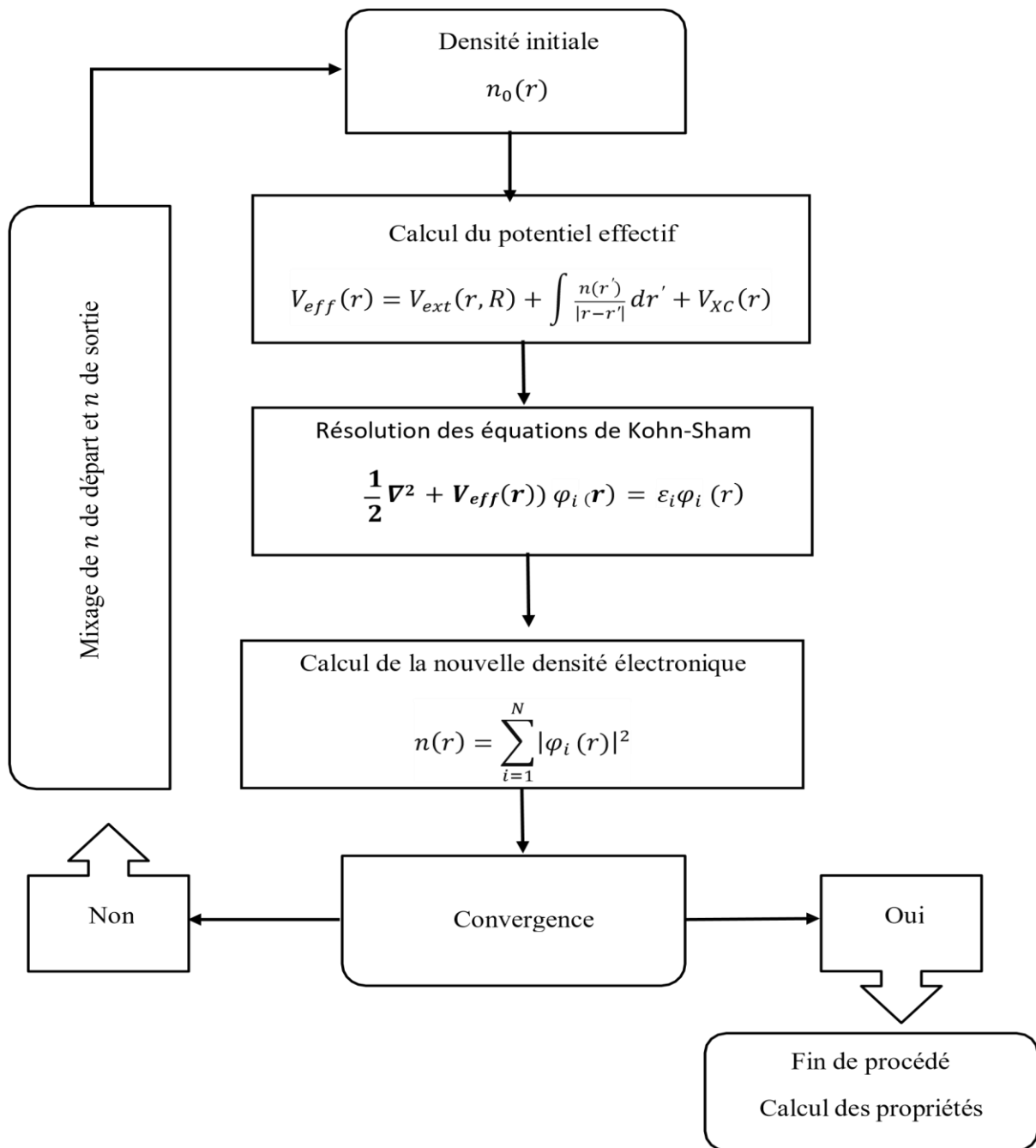


Figure 2.1: Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT.

2.5 DFT et interactions de van der Waals

Une autre limitation des approximations locales et semi-locales LDA et GGA de la DFT est qu'elles ne peuvent pas décrire les interactions de van der Waals (vdW) à longue portée. L'amélioration de la DFT pour décrire les liaisons dispersive est un domaine de recherche actif. Des fonctionnels de corrélation non locaux tels que le vdW-DF ^[23] ou les fonctionnels

VV09 ^[24] ont été développés récemment et ont montré leur succès sur une large gamme de matériaux.

2.6 Code de calcul VASP

Pour le calcul des propriétés structurales et électroniques de nos matériaux d'étude, on a utilisé le code VASP.

2.6.1 Description

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est un logiciel qui se base sur la DFT ^[27] pour résoudre l'équation de Kohn-Sham. Ce code utilise la méthode du pseudo-potentiel (*PP*) avec comme ensemble de base χ des ondes planes *PAW* (Projector Augmented Wave) ^[26]

- Ce code permet d'effectuer des calculs DFT
- Un choix de l'énergie de coupure et un nombre fini d'ondes planes utilisé dans la base de calcul doivent être justifié (dans notre cas on a pris cela en considération).
- Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre de point k de la première zone de Brillouin (chaque point contribuant au potentiel électronique).
- Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun point, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie générée par la méthode de Monkhorst.

2.6.2 Les pseudopotentiels

Dans les simulations *ab-initio* l'utilisation de pseudo-potentiels permet de séparer la contribution des couches électroniques de cœur, très localisées, de celle des couches de valence ^[25], cette technique a été développée pour réduire les temps de calcul.

2.6.3 Le formalisme PAW

La méthode à ondes planes PAW est l'une des plus adaptées et précises. Cette méthode est utilisée par le code VASP ^[13].

Dans la méthode PAW [14, 26], l'espace est séparé en deux zones et qui consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base :

- Les sites atomiques où les fonctions d'ondes atomiques partielles sont utilisées. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde.
- La région interstitielle où les fonctions d'ondes planes sont utilisées. La densité électronique totale y est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante.

2.6.4 Mode d'utilisation

Pour exécuter le code VASP il faut des fichiers d'entrée suivants :

POSCAR : contient des informations sur le type de réseau de la maille directe du matériau, les paramètres de la maille, les composantes des vecteurs fondamentaux, ainsi que le type d'atomes présents dans cette structure et leurs positions relatives dans la maille.

POTCAR : contient les pseudo-potentiels des différents types d'atomes, selon l'approximation LDA ou GGA choisie.

KPOINTS : contient la grille $nk_x \times nk_y \times nk_z$ de points de k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin ZB.

INCAR : c'est le fichier maître, on y trouve des paramètres importants ainsi que le type de calcul demandé.

-Après exécution, on aura automatiquement des fichiers de sortie parmi les quels :
OUTCAR : contient toutes les données essentielles relatives aux simulations, notamment l'énergie du système, les forces, ainsi que le moment dipolaire...etc.

CONTCAR: contient les positions finales des atomes dans la maille du matériau après la simulation.

OSZICAR : contient l'énergie minimale finale du système après convergence des calculs.

Références

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 113, (1965) 140.
- [3] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, (1976) 5188.
- [4] G. B. Bachelet et D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, (1982) 4199.
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Reviews of Modern Physics. 64, (1992) 1045.
- [6] P. Blöchl, Phys. Rev. B 50, (1994) 17953.
- [7] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [8] K. Schwar, P. Blaha, G. K. H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147, (2002).
- [9] A. Williams., J. Kübler, C. D. Gelatt, Phys. Rev. B 19, (1979) 6094.
- [10] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975).
- [11] J. Koringa, Physica. 13, (1947) 392.
- [12] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, (1954) 1111.
- [13] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [14] P. Blöchl, Phys. Rev. B 50, (1994) 17953.
- [15] L. Hedin, B. I. Lundqvist, Journal of Physics. C 4, (1971) 2064.
- [16] U. vonBarth, L. Hedin, Journal of Physics C: Solid State Physics. 5, (1972) 1629.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Journal of Physics. 58, (1980) 1200.
- [18] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [19] J. P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [20] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd edition, Wiley VCH Verlag GmbH, (2001).

- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [22] Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.
- [23] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. 92, (2004) 246401.
- [24] O. A. Vydrov, T. vanVoorhis, Phys. Rev. Lett. 103, (2009) 063004.
- [25] U. Von Barth and C. D. Gelatt, Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, Phys. Rev. B 21, (1980) 2222.
- [26] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, (1999) 1758.
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for Ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54, (1996) 11169.

Chapitre 3

Propriétés structurales

Chapitre 3

Propriétés structurales

3.1 Introduction

Expérimentalement le graphène a été exfolié du graphite, l'hBN 2D a été exfolié de l'hBN 3D, l'hétérostructure verticale (G/hBN), étudiée dans ce mémoire, est composée d'une couche de graphène déposée sur une couche de l'hBN 2D. En utilisant le code VASP, ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés structurales du graphite, du graphène, de l'hBN 3D, de l'hBN 2D et de l'hétérostructure verticale G/hBN du graphène sur l'hBN 2D.

Pour le graphite et l'hBN 3D, on a utilisé l'approximation (GGA + vdW) pour calculer leurs paramètres de maille a et c , la distance d_{C-C} de la liaison C-C, la distance d_{B-N} de la liaison B-N ainsi que la distance d entre deux plans successifs parallèles dans la direction c .

Pour le graphène et l'hBN 2D, on a utilisé l'approximation GGA pour calculer le paramètre de maille a , la longueur d_{C-C} de la liaison C-C et la distance d_{B-N} de la liaison B-N.

Pour l'hétérostructure G/hBN, on a utilisé l'approximation (GGA + vdW) pour calculer le paramètre de maille a , la longueur d_{C-C} de la liaison C-C, la distance d_{B-N} de la liaison B-N et la distance d entre le graphène et la couche de l'hBN 2D pour les trois structures possibles de cette hétérostructure.

Pour confirmer la stabilité de toutes les structures, on a calculé leurs énergies de cohésion. On a aussi calculé l'énergie d'exfoliation du graphène à partir du graphite, et de l'hBN 2D à partir de l'hBN 3D, l'énergie de formation des trois formes possibles de l'hétérostructure G/hBN.

Une étude comparative entre nos résultats et des résultats théoriques et expérimentaux sera présentée et commentée.

3.2 Structure cristalline du graphite et du graphène

3.2.1 Graphite

Le graphite a une structure hexagonale (Figure 3.1) :

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ.$$

Les vecteurs fondamentaux de cette maille ont pour composantes :

$$\vec{a} (a; 0; 0), \vec{b} \left(-\frac{a}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}a; 0\right), \vec{c} (0; 0; c).$$

Les paramètres de maille expérimentaux de cette structure sont :

$$a = b = 2.462 \text{ \AA}, c = 6.707 \text{ \AA}^{[1]} \text{ et } \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ.$$

Le numéro du groupe d'espace de cette structure est 194, sa notation d'Hermann Mauguin est $P6_3/mmc$, celle de Schoenflies est D_{6h}^4 .

Le graphite a une structure en feuillets (couches planes) parallèles dans la direction c . Deux couches successives sont décalées l'une par rapport à l'autre. Elles sont distantes de $d = 3.34 \text{ \AA}^{[2]}$. Les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes formant une suite d'hexagones. La maille élémentaire du graphite est composée de 4 atomes de carbone dans les positions $(0; 0; 0), \left(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{1}{2}\right), \left(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0\right), \left(0; 0; \frac{1}{2}\right)$.

Dans la structure hexagonale du graphite, l'hybridation du carbone en sp^2 permet d'établir 3 liaisons covalentes de type σ dans le même plan et une faible liaison π formée par l'orbitale atomique p_z libre non hybridée de chaque élément, cette liaison est perpendiculaire au plan atomique ^[28]. Par contre, les différents plans s'empilent les uns sur les autres au moyen de forces d'attraction de van der Waals considérablement plus faibles ^[30].

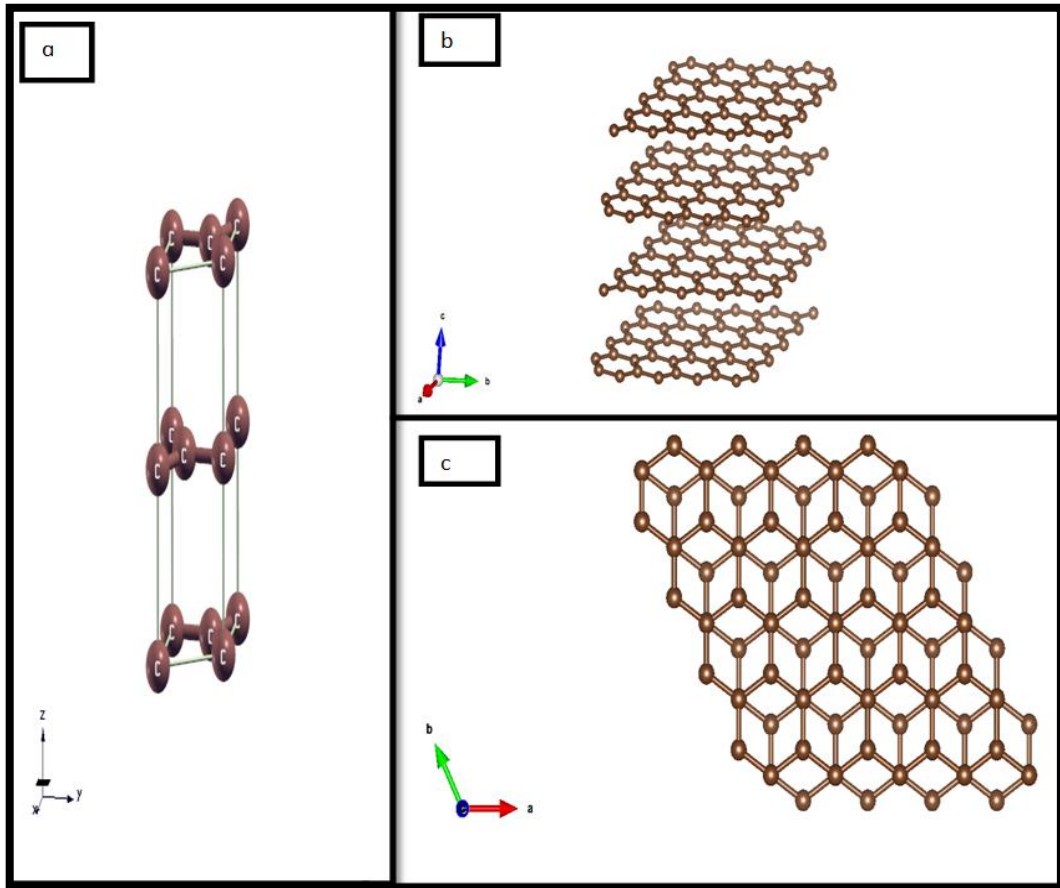


Figure 3.1 : Structure cristalline du graphite hexagonal réalisée par le programme de visualisation XCrySDen ^[26].

- a) Maille primitive du graphite.
- b) Vue latérale de la structure du graphite.
- c) Vue de dessus de la structure du graphite.

3.2.2 Graphène

Le graphène est une monocouche du graphite, il a une structure hexagonale (Figure 3.2). Pour simuler la structure plane du graphène 2D dans le code VASP, on a utilisé une maille fictive hexagonale de paramètres $a = b$ et un large paramètre $c = 20 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (Figure 3.2.a). Le paramètre de maille expérimental $a = 2.460 \text{ \AA}$ ^[5].

Les vecteurs fondamentaux de cette maille ont pour composantes :

$$\vec{a} (a; 0; 0), \vec{b} \left(-\frac{a}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2} a; 0\right), \vec{c} (0; 0; c).$$

La maille élémentaire du graphène est composée de deux atomes de carbone aux positions

$$(0 ; 0 ; 0) \text{ et } \left(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0\right).$$

Le numéro du groupe d'espace de cette structure est 191, sa notation d'Hermann Mauguin est $P6/mmm$, celle de Schoenflies est D_{6h}^1 . De même que pour le graphite, chaque atome de carbone est lié à trois atomes de carbones par des liaisons covalentes formant une suite d'hexagones (Figure 3.2.b et 3.2.c).

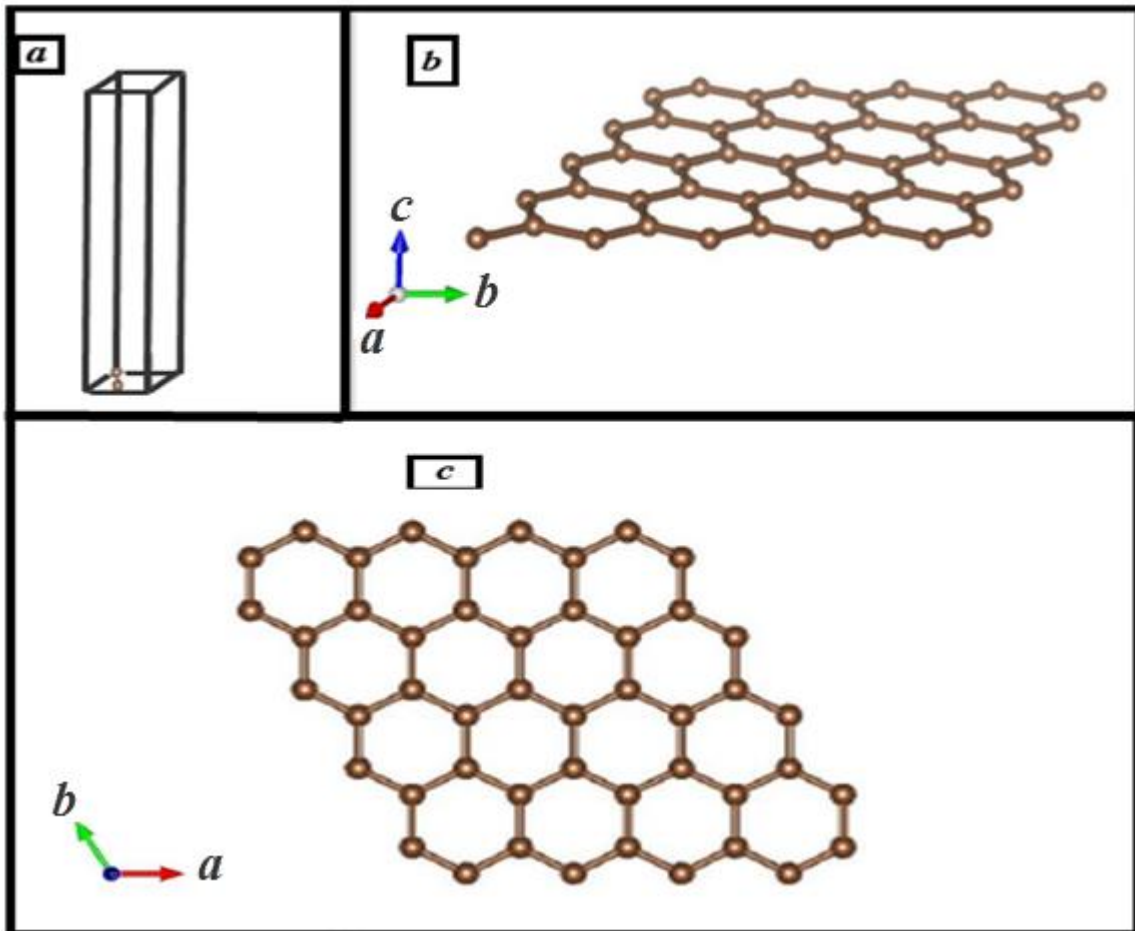


Figure 3.2: Structure cristalline du graphène.

- a) Vue de face d'une monocouche de graphène.
- b) Maille primitive du graphène.
- c) Vue de dessus d'une monocouche de graphène.

3.3 Structure cristalline du hBN 3D et du hBN 2D

3.3.1 Nitrure de bore hexagonal (hBN) 3D

Le nitrure de bore hexagonal 3D cristallise dans la structure hexagonale primitive (Figure 3.3). Les paramètres expérimentales de sa structure sont $a = b = 2.503 \text{ \AA}$, $c = 6.661 \text{ \AA}$ ^[3,4], $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Le numéro du groupe d'espace de cette structure est 194, sa notation d'Hermann Mauguin est $P6_3/mmc$, celle de Schoenflies est D_{6h}^4 .

L'hBN 3D est formé de couches parallèles présentant un empilement AA' : les atomes de bore de la couche A sont directement au-dessus des atomes d'azote de la couche A' (Figure 3.3 a et b).

Dans le même plan chaque atome de Bore est lié à trois atomes d'Azote où inversement chaque atome d'Azote est lié à trois atomes de Bore (Figure 3.3 c). La maille élémentaire du hBN est composée deux atomes de Bore aux les position $(0 ; 0 ; 0)$, $(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; \frac{1}{2})$ et deux atomes d'azote aux les positions $(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0)$, $(0 ; 0 ; \frac{1}{2})$.

Dans la structure hexagonale du nitrure de bore (h-BN), chaque atome possède 3 fortes liaisons covalentes σ dans le plan formé par des orbitales hybrides sp^2 (hybridation de l'orbitale 2s avec deux des orbitales 2p) et une faible liaison π formée par une orbitale atomique p_z libre non hybridée de chaque élément, cette liaison est perpendiculaire au plan atomique.

Il existe une interaction d'attraction de van der Waals entre les couches dans la direction Oz ^[29,24].

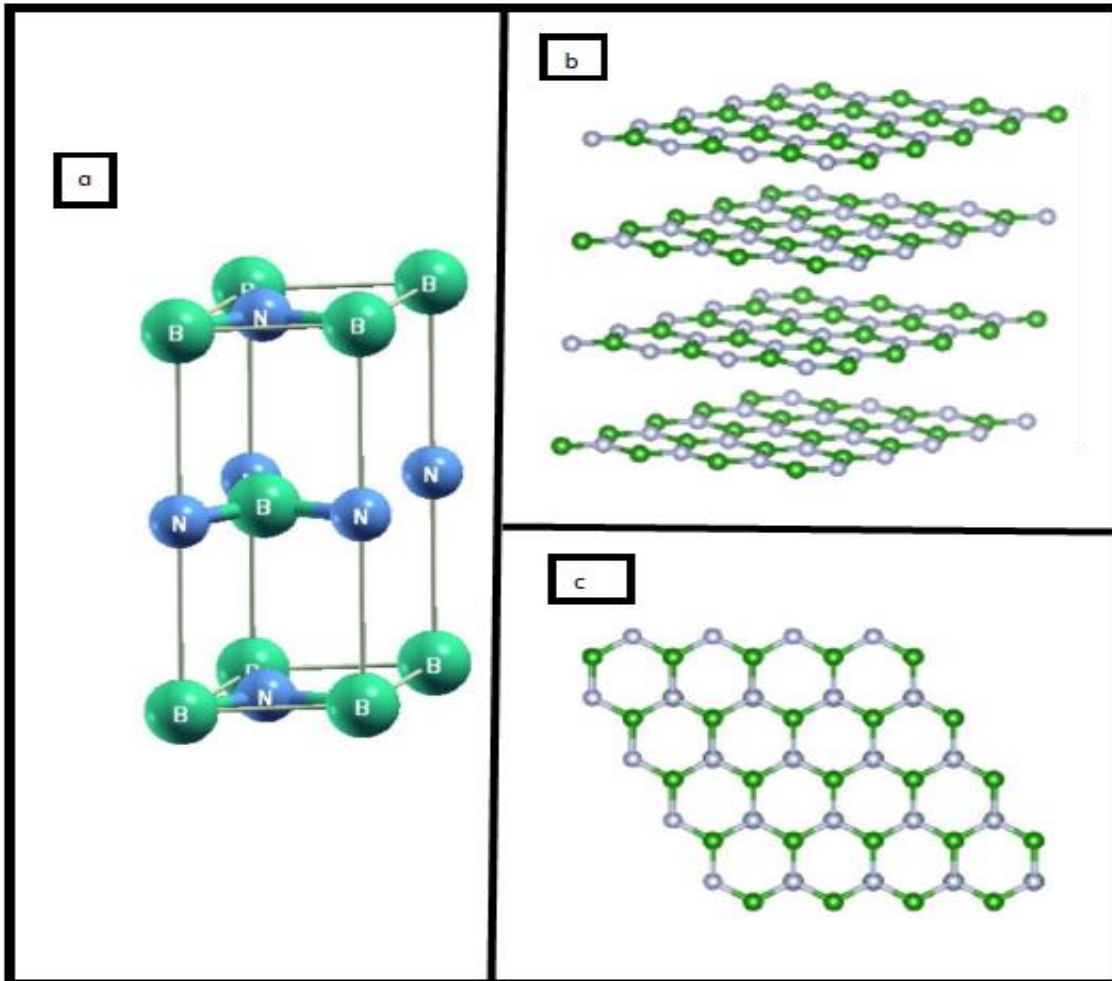


Figure 3.3 : Structure cristalline du nitride de bore hexagonal 3D.

a) Maille primitive du nitride de bore hexagonal 3D.

b) Vue latérale du nitride de bore hexagonal 3D.

c) Vue de dessus du nitride de bore hexagonal 3D.

3.3.2 Structure cristalline du nitride de bore hexagonal (hBN) 2D

Le nitride de bore hexagonal hBN bidimensionnelle 2D appartient au même espace de groupe de la structure 3D avec les paramètres de maille $a = b$ et $\gamma = 120^\circ$.

Pour simuler la structure plane du *hBN2D* dans le code VASP, on a utilisé une maille fictive hexagonale de paramètres $a = b$ et un large paramètre $c = 20 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

La structure de nitrure de bore hexagonal hBN bidimensionnelle 2D représentée dans la Figure (3.4).

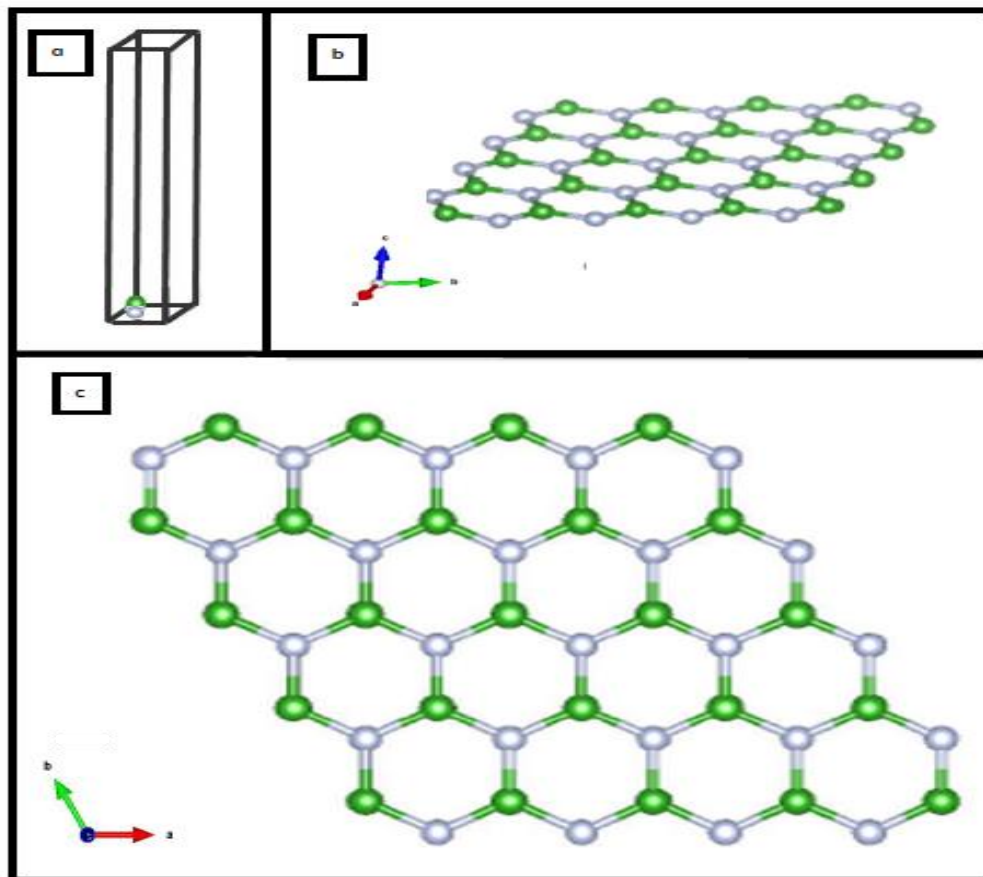


Figure 3.4: Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal 2D.

- a) Maille primitive 3D modélisant le nitrure de bore hexagonal 2D.
- b) Vue en face du nitrure de bore hexagonal 2D.
- c) Vue de dessus du nitrure de bore hexagonal 2D.

3.4 Optimisation des paramètres de calcul E_{cut} et $nkx \times nky \times nkz$

Pour le code de VASP et avant de procéder aux calculs des propriétés de nos matériaux, on doit fixer deux paramètres essentiels : l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre minimal de points k (maillage dans la première zone de Brillouin $nkx \times nky \times nkz$).

3.4.1 Optimisation de l'énergie de coupure E_{cut}

Dans cette étape, on a déterminé l'énergie de coupure E_{cut} qu'on va utiliser dans nos calculs. On a procédé comme suit :

- On a utilisé les paramètres de maille expérimentaux $a=2.460 \text{ \AA}$ [5] et $a=2.508 \text{ \AA}$ [6] pour le graphène et l'hBN 2D respectivement.
- On fixe le nombre de point k de la première zone de Brillouin à $18 \times 18 \times 1$.
- On fait varier E_{cut} de 250 eV à 550 eV par pas de 50 eV .
- On calcule à chaque fois la valeur de l'énergie totale E .
- On trace deux courbes de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour nos deux matériaux. Les courbes obtenues sont représentées dans la figure (3.5).

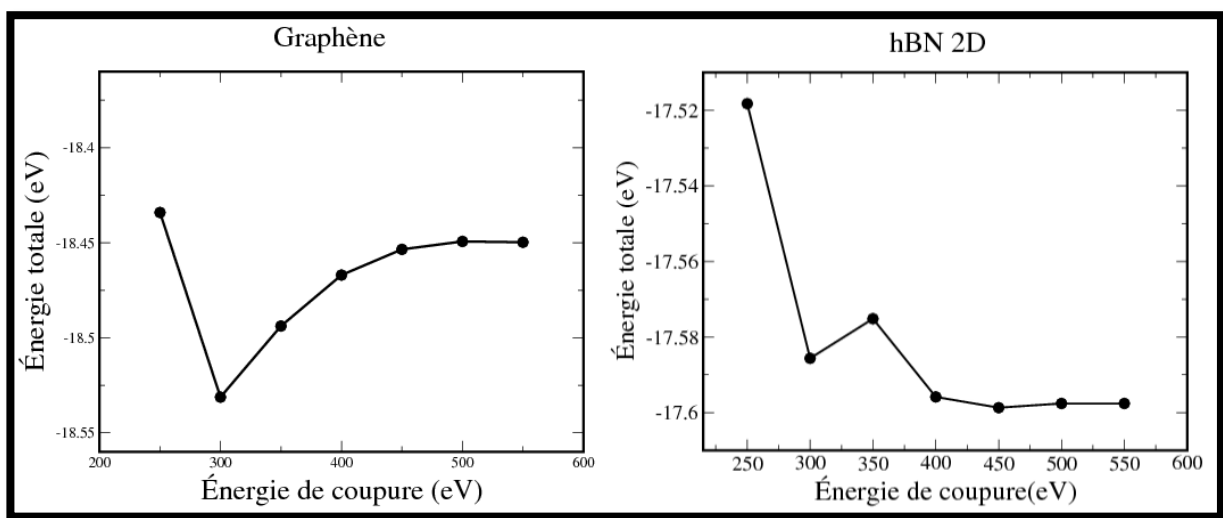


Figure 3.5: Energie totale E en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

Pour les deux courbes, on remarque que l'énergie totale E se stabilise à partir de $E_{cut}=500 \text{ eV}$, donc on utilisera donc cette énergie de coupure pour calculer toutes les propriétés de nos matériaux.

3.4.2 Optimisation de nombre de points $\mathbf{k}=\mathbf{n}_{kx} \times \mathbf{n}_{ky} \times \mathbf{n}_{kz}$

L'étape suivante est l'optimisation du nombre de points k , pour cela :

- On fixe E_{cut} à 500 eV .
- On calcule l'énergie totale E pour les valeurs de $\mathbf{n}_{kx} \times \mathbf{n}_{ky} \times \mathbf{n}_{kz}$ égales à : $9 \times 9 \times 1$, $12 \times 12 \times 1$, $15 \times 15 \times 1$, $18 \times 18 \times 1$, $21 \times 21 \times 1$, et $24 \times 24 \times 1$.

On trace les deux courbes de E en fonction de $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ Figure (3.6).

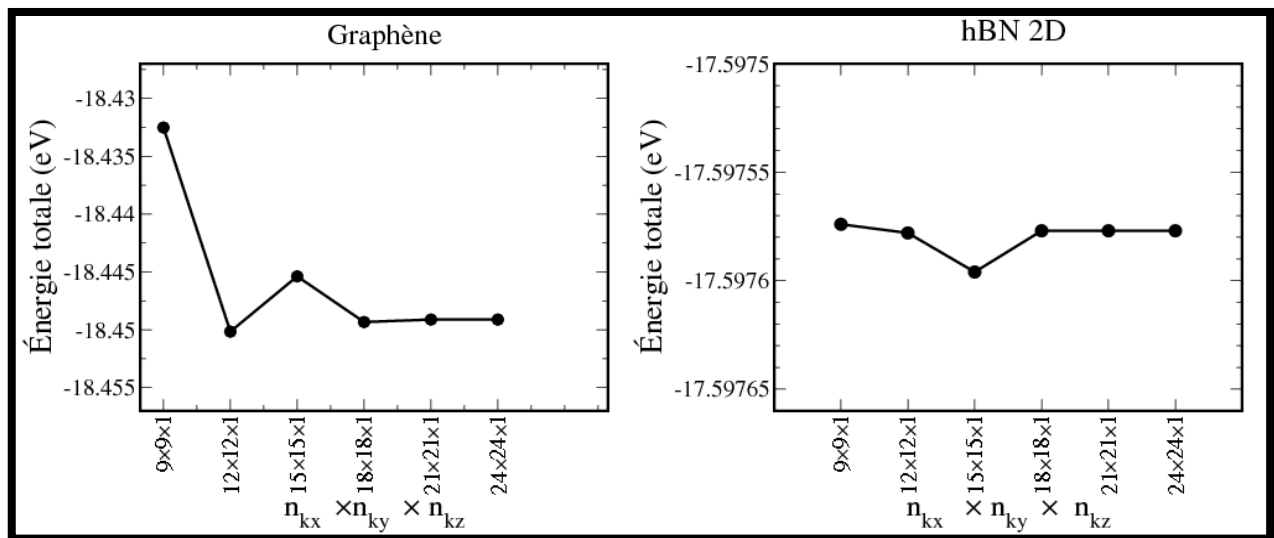


Figure 3.6 : Énergie totale en fonction du nombre de points k ($n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$).

Pour les deux courbes, on remarque que de l'énergie E se stabilise à partir de $18 \times 18 \times 1$, donc on utilisera le nombre de points k $18 \times 18 \times 1$ pour calculer toutes les propriétés de notre matériau.

3.5 Propriétés structurales

Pour calculer les différents paramètres de notre structure, on utilisera :

- Une énergie de coupure $E=500eV$.
- Un nombre de points $k=18 \times 18 \times 4$ pour le graphite et l'hBN 3D.
- Un nombre de points $k=18 \times 18 \times 1$ pour le graphène, l'hBN 2D et les heterostructures étudiées.
- Une température absolue ($T = 0 K$).

3.5.1 Calcul des paramètres cristallins du graphite et du graphène

a) Graphite :

Pour calculer les paramètres de maille a et c , la distance d_{C-C} de la liaison C-C et la distance d entre deux plans parallèles du graphite on procède comme suit :

Étape 1 : Calcul du volume de la maille de l'état fondamental V_0

Dans cette étape, on calcule en premier, le volume de la maille de l'état fondamental V_0 et du module de compression B_0 dans l'approximation (GGA + vdW). Pour cela, on choisit quelques volumes autour du volume expérimental ^[1,2]. Pour chaque volume fixé, on relaxe les paramètres de maille a et c ainsi que les positions des atomes. On calcule pour chaque volume fixé l'énergie minimale. On trace la courbe des énergies obtenue en fonction des volumes fixés en l'ajustant à l'équation d'état de Murnaghan ^[7] :

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

V : Le volume fixé de la maille.

E : L'énergie calculé pour le volume correspondant fixé.

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

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

B_0 : Le module de compression défini par :

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

Sachant que la pression P :

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

D'où :

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

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

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

La courbe de l'énergie totale en fonction du volume est représentée dans la figure (3.7). Le résultat obtenu du volume fondamental V_0 est représenté dans le tableau 3.1 où il est comparé avec les résultats théoriques et expérimentaux du graphite.

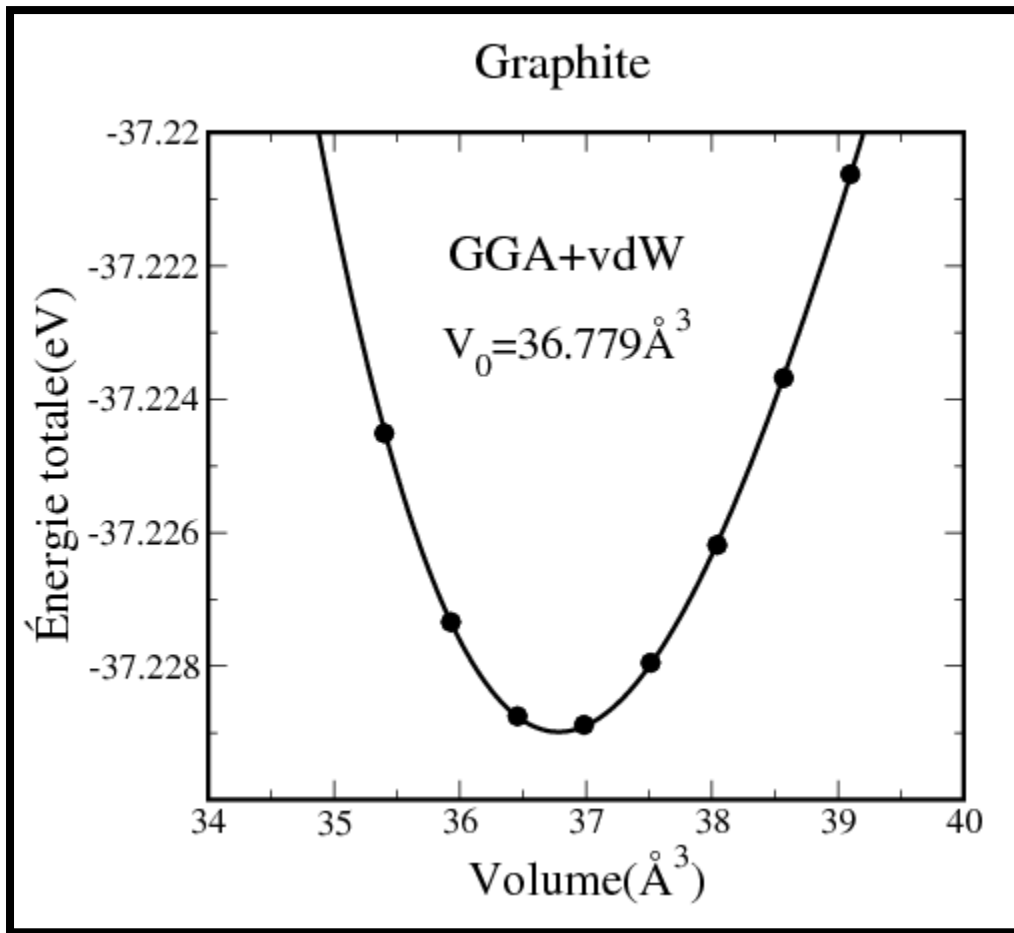


Figure 3.7 : Variation de l'énergie totale du graphite en fonction du volume dans l'approximation (GGA + vdW).

Tableau 3.1 : Volume de l'état fondamental V_0 par GGA+vdW et comparée avec les résultats théoriques et expérimentaux pour graphite.

Volume de l'état fondamental	GGA+vdW (nos résultats)	GGA+vdW (autres résultats)	Expérimental
$V_0(\text{\AA}^3)$	36.779	35.637^[8]	35.207^[1,2]

- Notre volume calculé est surestimé de 4,465 % par rapport au volume expérimental, en concordance avec la déficience de la GGA à surestimer les paramètres de maille comparés à l'expérimental.
- Notre volume calculé est surestimé de 3.105 % par rapport à un autre résultat théorique obtenu par la même approximation.

Étape 2 : Calcul des paramètres structuraux a , c , d_{c-c} et d

Dans cette deuxième étape, on fixe le volume à la valeur V_0 obtenue dans la 1ère étape puis on relaxe a et c ainsi que les positions atomiques, tout en laissant le volume fixé à V_0 . Les résultats obtenus des paramètres structuraux a , c , d_{c-c} et d sont listés dans le tableau 3.2 et comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques.

- On remarque que le paramètre calculé a est du même ordre de grandeur que les paramètres théorique et expérimental alors que le paramètre c est surestimé de 4.04% par rapport au paramètre expérimental.
- Dans l'approximation de la (GGA + vdW), la distance minimale entre les couches adjacentes est de 3,489 Å, qui est raisonnablement proche de la valeur expérimentale 3,340 Å.

Tableau 3.2: Paramètres de maille a et c , les distance d_{c-c} et d du graphite.

Les paramètres	GGA+vdW (nos résultats)	GGA+vdW (autres résultats)	Expérimental
a (Å)	2.467	2.460 ^[8]	2.462 ^[1]
c (Å)	6.978	6.800 ^[8]	6.707 ^[1]
c/a	2.828	2.794	2.724
d_{c-c} (Å)	1.424	1.420 ^[9]	1.420 ^[10]
d (Å)	3.489	3.6 ^[2] 3.76 ^[2] 3.360 ^[11]	3.340 ^[2] 3.415 ^[12]

b) Graphène :

Dans cette partie, on calculera dans l'approximation GGA le paramètre de maille a et la longueur d_{c-c} du graphène bidimensionnel.

Pour ce calcul, on procède de la manière suivante :

On varier le paramètre de maille a autour du paramètre expérimental ^[5], on calcule l'énergie totale E en fonction du paramètre de maille a dans l'intervalle $[2.42 \text{ \AA}; 2.51 \text{ \AA}]$ par pas de 0.01 \AA , tout en relaxant les positions atomiques des 2 atomes de carbone.

On trace pour chaque approximation la courbe de l'énergie totale en fonction du paramètre a .

On ajuste la courbe obtenue par l'équation d'état de Murnaghan^[7] correspondant (Figure3.8) :

$$E(a) = E_0 - \frac{B_0 a_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 a}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{a_0}{a}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (3.6)$$

a : le paramètre de maille qu'on fait varier à chaque fois.

E : l'énergie totale calculée pour chaque paramètre de maille a qu'on varie à chaque fois.

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

a_0 : Le paramètre de la maille de l'état fondamental.

B_0 et B'_0 sont des constantes.

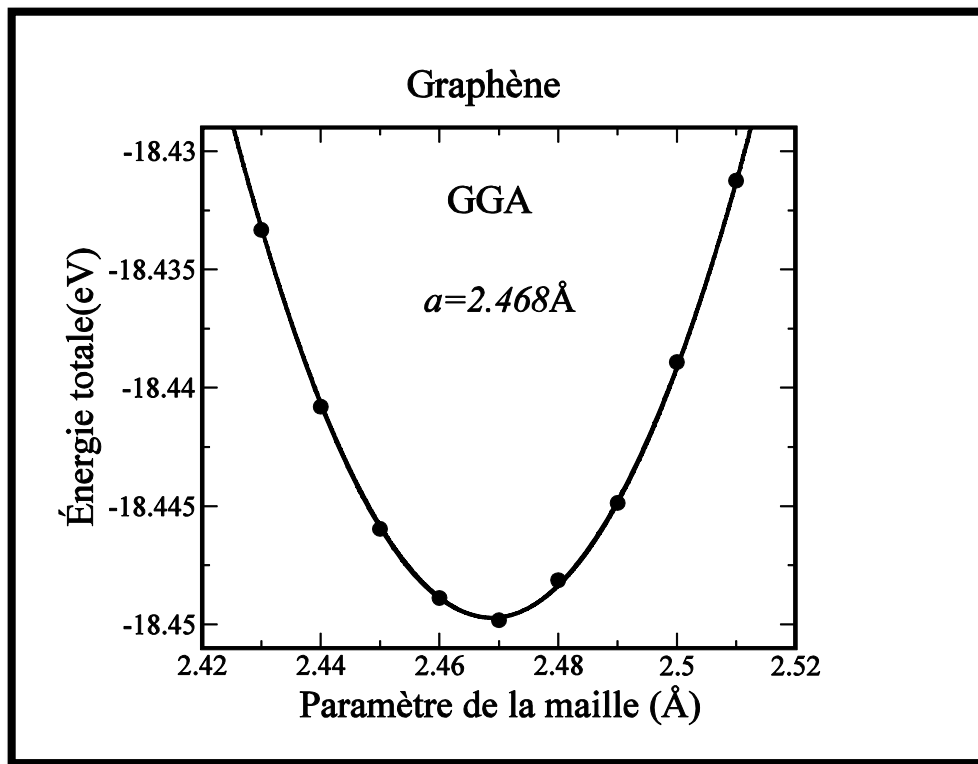


Figure 3.8 : Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA de graphène ajusté à équation de Murnaghan.

Les résultats obtenus des paramètres structuraux sont représentés dans le tableau 3.3 et sont comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux du graphène bidimensionnel.

Tableau 3.3 : Comparaison entre nos paramètres de structure graphène calculés avec des résultats théoriques et expérimentaux.

Les paramètres	GGA (nos résultats)	GGA (autres résultats)	Expérimental
a (Å)	2.468	2.460^[13]	2.460^[1]
d_{c-c} (Å)	1.425	1.420^[14]	1.420^[15]

- Nos résultats structuraux, sont supérieurs aux autres résultats théoriques obtenus par la GGA.
- Notre paramètre de maille a calculé est surestimé de 0.38% avec celui de l'expérience de la référence ^[1].
- On remarque qu'expérimentalement le paramètre de maille $a = 2.462$ Å du graphite est légèrement supérieur à celui du graphène $a = 2.460$ Å, alors que dans notre cas le

paramètre de maille calculé $a = 2.467 \text{ \AA}$ pour le graphite est légèrement inférieur à celui du graphène $a = 2.468 \text{ \AA}$.

3.5.2 Calcul de l'énergie de cohésion du graphite et du graphène

a) Graphite :

L'énergie de cohésion E_C est la différence entre l'énergie des atomes libres d'un matériau et l'énergie totale du matériau (par atome), elle se calcule par la relation ^[16] :

$$E_C = \frac{[2E_{\text{atome libre}}(C) + 2E_{\text{atome libre}}(C)] - E_{\text{tot}}(\text{graphite})}{4} \quad (3.7)$$

Si l'énergie de cohésion est positive ($E_C > 0$), la structure est stable sinon elle est instable.

Le résultat du calcul de l'énergie de cohésion est reporté dans le tableau 3.4 et comparé avec des résultats expérimentaux.

Dans le cas du graphite, notre valeur calculée de l'énergie de cohésion est positive donc la structure est stable.

Tableau 3.4 : Énergie de cohésion du graphite calculée par la GGA+vdW et comparée avec l'expérimental.

	Notre résultat	expérimental
Energie Atome C(isolé) (eV)	-1.261	-
Energie (Atome C (isolé) + Atome C (isolé)) (eV)	-2.522	-
$E_{\text{tot,paire}}(C - C)$ (eV)	-18.614	-
Energie de Cohésion (eV/atome)	8.073	7.410^[17]

b) Graphène :

L'énergie de cohésion E_C de graphène (2D) calcule par la relation ^[16]:

$$E_C = \frac{[E_{\text{atome libre}}(C) + E_{\text{atome libre}}(C)] - E_{\text{tot}}(\text{graphène})}{2} \quad (3.8)$$

Le résultat du calcul de l'énergie de cohésion est reporté dans le tableau 3.5.

La valeur de l'énergie de cohésion de graphène est positive donc la structure est stable. L'énergie de cohésion du graphite est supérieure à celle du graphène à cause de l'interaction d'attraction de van der Waals ^[30].

Tableau 3.5: Énergie de cohésion du graphène calculée par la GGA.

	GGA Notre résultat
Energie Atome C(isolé) (eV)	-1.261
Energie (Atome C (isolé) + Atome C (isolé)) (eV)	-2.522
$E_{tot_{paire}}(C - C)$ (eV)	-18.448
Energie de Cohésion (eV/atome)	7.963

3.5.3 Calcul de l'énergie d'exfoliation du graphène à partir du graphite

L'énergie d'exfoliation est l'énergie qu'il faut appliquer pour arracher une monocouche de graphène à partir du graphite. Cette énergie est calculée par la relation ^[18]:

$$E_{ex} = \frac{2E_{tot}(graphene) - E_{tot}(graphite)}{4 \times S} \quad (3.9)$$

S : surface de la maille plane du graphène : $S = a^2 \sin \gamma$ avec $\gamma = 120^\circ$

Le résultat du calcul de l'énergie d'exfoliation est reporté dans le tableau 3.6 sont comparés avec des résultats théorique et expérimental.

On remarque notre énergie d'exfoliation calculée est en bon accord avec le résultat théorique et très inférieure au résultat expérimental.

Tableau 3.6: Résultat calculé de l'énergie d'exfoliation du graphène à partir du graphite comparé avec des résultats théorique et expérimental.

	GGA Notre résultat	GGA Autres résultat	Expérimental
$E_{\text{tot}}(\text{graphite})$ (eV)	-37.228	-	-
$E_{\text{tot}}(\text{graphene})$ (eV)	-18.448	-	-
$2E_{\text{tot}}(\text{graphene})$ (eV)	-36.896	-	-
Surface de la maille plane du graphite (\AA^2)	5.270	-	-
Energie d'exfoliation ($\text{meV}/\text{\AA}^2$)	21	21.2 ^[18]	29 ^[27]

3.6 Propriétés structurales du hBN (3D) et du hBN (2D)

3.6.1 Calcul des paramètres cristallins du hBN (3D) et du hBN (2D)

a) hBN 3D :

Pour l'hBN 3D, on procède par la même méthode que pour le graphite :

Étape 1 : Calcul du volume de la maille de l'état fondamental V_0

La première étape est calcul de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du volume relaxé. On trace la courbe, ajustée l'équation d'état de Murnaghan, de l'énergie totale E en fonction du volume représentée dans la figure (3.9).

Le résultat obtenu du volume fondamental V_0 est présenté dans le tableau 3.7 et comparé avec des résultats théoriques et expérimentaux.

Comparé au volume expérimental, Le volume V_0 est surestimé de 5.228 %.

On remarque aussi que notre valeur V_0 est supérieure à d'autres résultats théoriques.

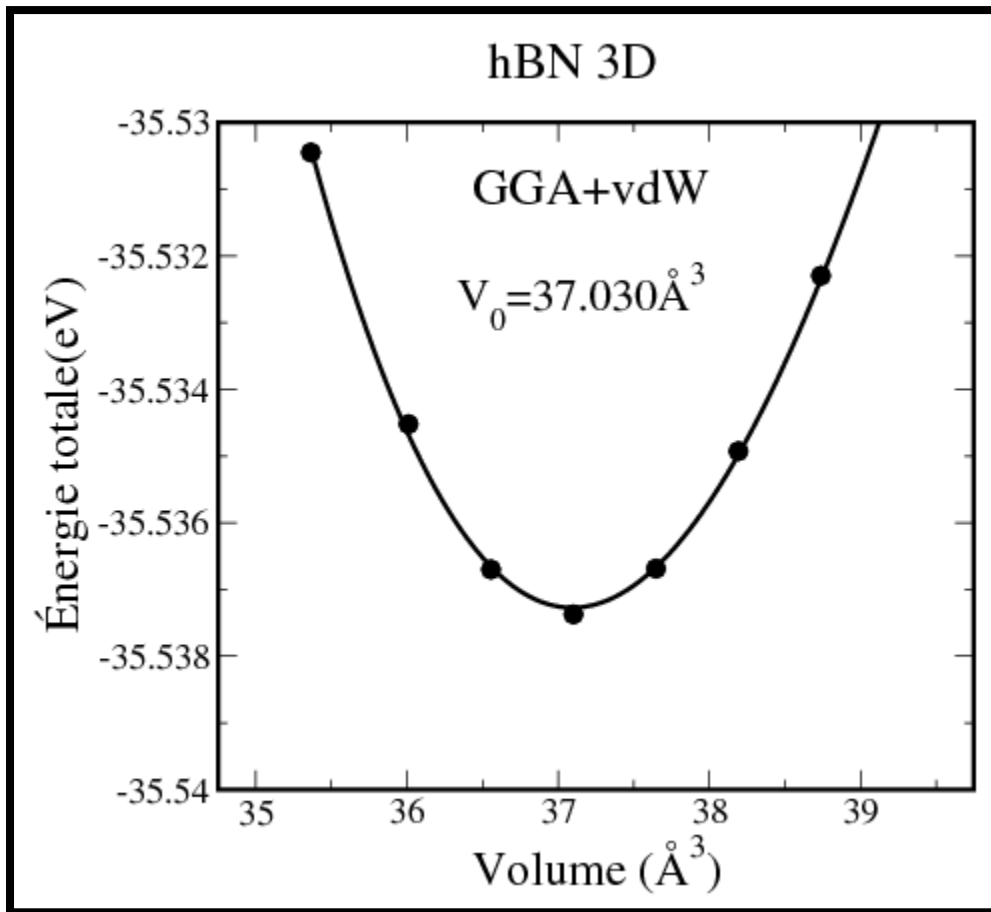


Figure 3.9 : Variation de l'énergie en fonction du volume dans l'approximation GGA en ajoutant l'interaction de van der Waals (GGA + vdW) du hBN 3D.

Tableau 3.7 : Volume de l'état fondamental V_0 par GGA+vdW et comparée avec les résultats théoriques et expérimentaux pour hBN 3D.

Volume de l'état fondamental	GGA+vdW (nos résultats)	GGA+vdW (autres résultats)	Expérimental
$V_0(\text{\AA}^3)$	37.030	33.840^[8]	36.140^[3,4]

Étape 2 : Calcul des paramètres de la maille a et c

On varie a et c tout en fixant le volume V_0 . Les valeurs obtenues pour l'état fondamental sont présentées dans le tableau 3.8 où ils sont comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau 3.8: Paramètres de maille a et c , les distance d_{B-N} et d de l'hBN 3D.

Les paramètres	GGA+vdW (nos résultats)	GGA+vdW (autres résultats)	Expérimental
a (Å)	2.510	2.508 ^[8]	2.503 ^[3,4]
c (Å)	6.787	6.213 ^[8]	6.661 ^[3,4]
c/a	2.703	2.477	2.661
d_{B-N} (Å)	1.449	1.443 ^[20]	-
d (Å)	3.393	3.300-3.330 ^[25,26]	3.33 ^[32]

- Nos résultats de la (GGA + vdW) sont légèrement supérieurs aux résultats théoriques et expérimentaux pour a et c , la distance d entre les couches adjacentes est de 3,393 Å, qui est raisonnablement proche de la valeur expérimentale de 3,33 Å.

b) hBN (2D) :

Dans cette partie, on a calculé dans l'approximation GGA le paramètre de maille a et la longueur d_{B-N} du hBN bidimensionnelle.

Pour ce calcul, on procède de la manière suivante :

On fait varier le paramètre de maille a autour du paramètre expérimental ^[6] dans l'intervalle [2.35 Å; 2.70Å] par pas de 0.05Å. On calcule l'énergie totale E en fonction du paramètre de maille a tout en relaxant les positions atomiques du B et de N .

On trace la courbe, ajustée à l'équation de Murnaghan, l'énergie totale en fonction du paramètre a . La courbe obtenue est présentée dans la figure (3.10).

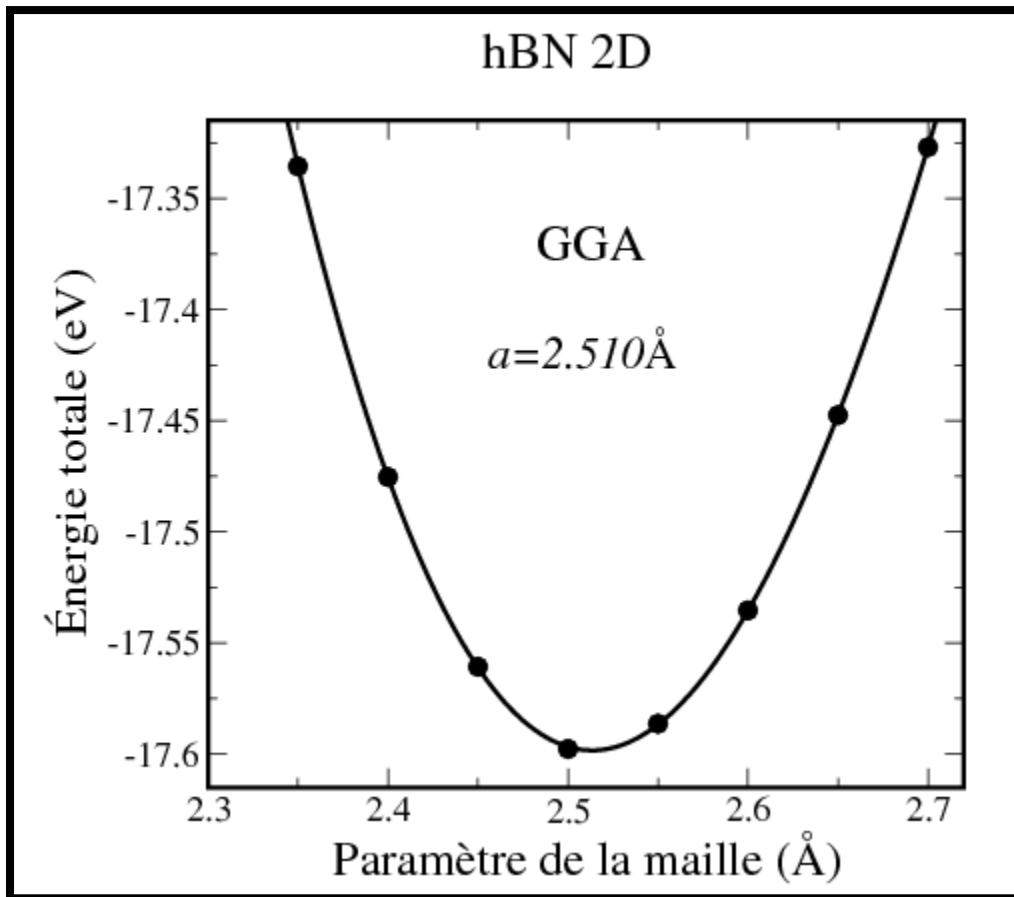


Figure 3.10: Courbe de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du paramètre de maille a dans l'approximation GGA de hBN 2D ajustée à équation de Murnaghan.

Les résultats obtenus des paramètres structuraux sont présentés dans le tableau 3.9 et sont comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux du hBN bidimensionnel.

- Nos résultats structuraux, sont en concordance avec les résultats théoriques obtenus par la GGA.
- Notre paramètre de maille a est surestimé de 0.4% par rapport à celui de l'expérience.

Tableau 3.9: Comparaison entre nos paramètres de structure hBN (2D) calculés avec des résultats théoriques et expérimentaux.

Les paramètres	GGA (nos résultats)	GGA (autres résultats)	Expérimental
a (Å)	2.510	2.510 ^[19]	2.500 ^[20]
d_{B-N} (Å)	1.449	1.450 ^[21]	1.440 ^[22]

On remarque qu'expérimentalement le paramètre de maille $a = 2.503 \text{ \AA}$ de l'hBN 3D est légèrement supérieur à celui de l'hBN 2D $a = 2.500 \text{ \AA}$, alors que dans notre cas le paramètre de maille calculé $a = 2.510 \text{ \AA}$ pour l'hBN 3D est le même que pour l'hBN 2D.

3.6.2 Calcul de l'énergie de cohésion du hBN (3D) et du hBN (2D)

Les résultats du calcul de l'énergie de cohésion de l'hBN 3D et de l'hBN 2D sont reportés dans les tableaux 3.10 et 3.11 respectivement et sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Les deux valeurs de l'énergie de cohésion pour les deux structures sont positives confirmant la stabilité des deux structures. La valeur de l'énergie de cohésion de l'hBN 3D est supérieure à celle de l'hBN 2D comme pour le graphène et le graphite.

Tableau 3.10:Énergie de cohésion du hBN (3D) calculée par la GGA+vdW.

	GGA+vdW	Expérimental
	Notre résultat	
Energie Atome B(isolé) (eV)	-0.346	-
Energie Atome N(isolé) (eV)	-3.123	-
Energie (Atome B (isolé) + Atome N (isolé)) (eV)	-3.469	-
$E_{\text{tot\,paire}}(\text{B} - \text{N})$ (eV)	-17.768	-
Energie de Cohésion (eV/atome)	8.712	6.650^[23]

Tableau 3.11: Énergie de cohésion du hBN (2D) calculée par la GGA.

	GGA
	Notre résultat
Energie Atome B(isolé) (eV)	-0.346
Energie Atome N(isolé) (eV)	-3.123
Energie (Atome B (isolé) + Atome N (isolé)) (eV)	-3.469
$E_{\text{tot\,paire}}(\text{B} - \text{N})$ (eV)	-17.597
Energie de Cohésion (eV/atome)	7.064

3.6.3 Calcul de l'énergie d'exfoliation du hBN (2D) à partir du hBN (3D)

Le résultat du calcul de l'énergie d'exfoliation de l'hBN 2D à partir de l'hBN 3D est reporté dans le tableau 3.4 et comparé avec l'expérience.

Notre énergie calculée est du même ordre de grandeur mais inférieure à d'autres résultats théoriques.

Tableau 3.12: Énergie d'exfoliation du hBN (2D) à partir du hBN (3D) calculée par la GGA.

	GGA	GGA
	Nos résultats	Autres résultats
$E_{\text{tot}}(\text{hBN (3D)})$ (eV)	-35.537	-
$E_{\text{tot}}(\text{hBN(2D)})$ (eV)	-17.597	-
$2E_{\text{tot}}(\text{hBN2D})$ (eV)	-35.194	-
surface de la maille plane de l'hBN 3D (\AA^2)	5.456	-
Energie d'exfoliation ($\text{meV}/\text{\AA}^2$)	26	28^[18]

- L'énergie d'exfoliation du graphène ($21 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) est inférieure à celle de l'hBN 2D ($26 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) indiquant que l'interaction de van der Waals entre les couches de l'hBN 3D est plus importante que pour le graphite.

3.7 L'hétérostructure verticale graphène/hBN (2D)

3.7.1 Comparaison entre les paramètres cristallins du graphène et de l'hBN (2D)

Pour synthétiser une hétérostructure verticale, il faut épitaxier deux matériaux ayant une structure cristalline similaire et des paramètres de maille comparables, le désaccord de réseau (mismatch) doit être minime.

Notre hétérostructure verticale C/hBN proposée satisfait ces deux conditions. Le graphène et l'hBN 2D ont la même structure hexagonale. Le paramètre de maille calculé du graphène est de 2.468 \AA , alors que celui de l'hBN 2D est de 2.510 \AA , le désaccord entre leurs paramètres de maille est de 1.672% . La différence entre les distances des liaisons d_{C-C} et d_{B-N} est de 1.656% . La différence entre les distances d des plans adjacents est de 2.751% .

Tableau 3.13: les paramètres cristallins calculés du graphène et de l'hBN (2D).

matériaux	graphène	hBN (2D)
$a(\text{\AA})$	2.468	2.510
$d_{C-C}(\text{\AA})$	1.425	-
$d_{B-N}(\text{\AA})$	-	1.449
$d(\text{\AA})$	3.489	3.393

3.7.2 Les trois différentes structures cristallines possibles de l'hétérostructure verticale Graphene/hBN (2D)

Expérimentalement ^[33] trois configurations de l'hétérostructure verticale G/hBN ont été synthétisées (Figure 3.11).

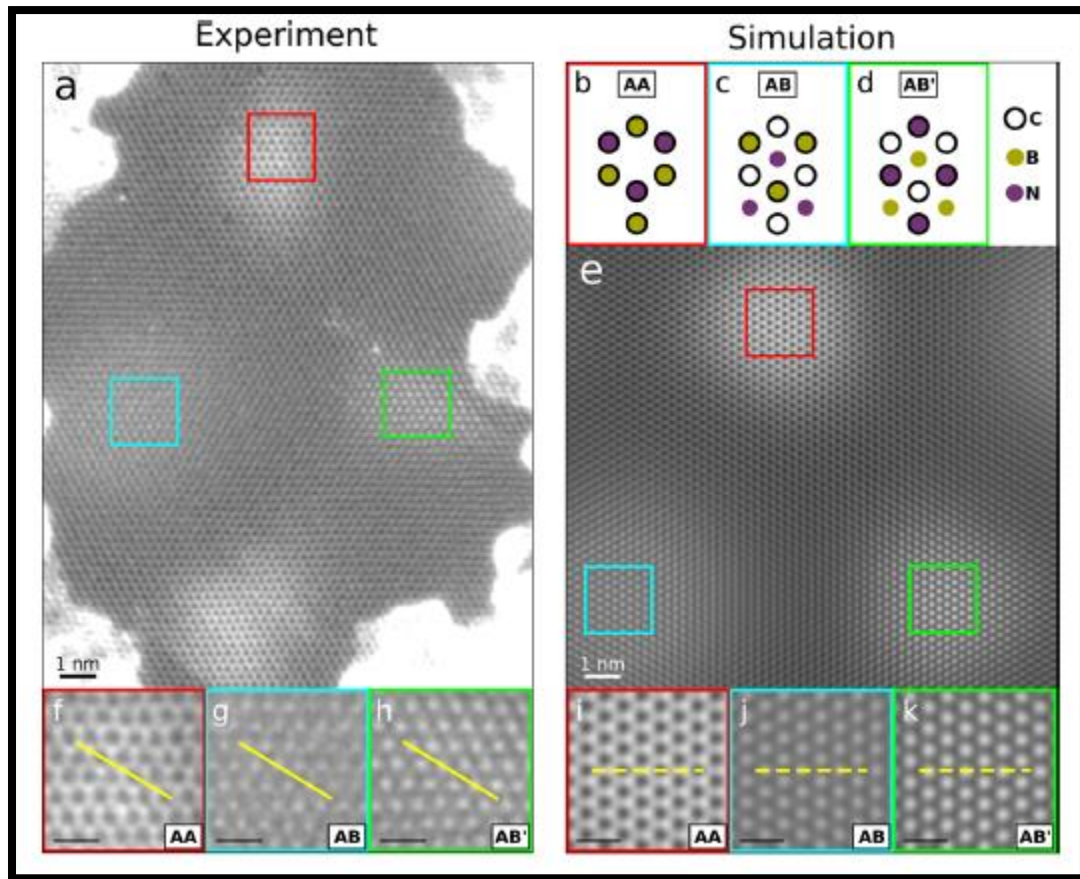


Figure 3.11 : (a) Synthèse expérimentale des 3 configurations de l'hétérostructure verticale C/hBN 2D. (b) Schéma des 3 hétérostructures AA (notée A dans notre étude), AB (notée C dans notre étude) et AB' (notée B dans notre étude) ^[33].

- **Configuration A :** un atome de carbone du graphène se positionne sur l'atome de bore de la couche de l'hBN 2D, et l'autre atome de carbone se positionne sur l'atome d'azote.
- **Configuration B :** un atome de carbone se positionne sur l'atome d'azote, et l'autre atome de carbone se positionne au-dessus et au centre de l'hexagone de la structure hBN.
- **Configuration C :** un atome de carbone se positionne sur l'atome de bore, et l'autre atome de carbone se positionne au-dessus et au centre de l'hexagone de la structure hBN.

Les trois configurations possibles A, B et C sont représentées dans la figure (3.12). Pour simuler le vide dans la direction c, on a utilisé le paramètre de 20 Å.

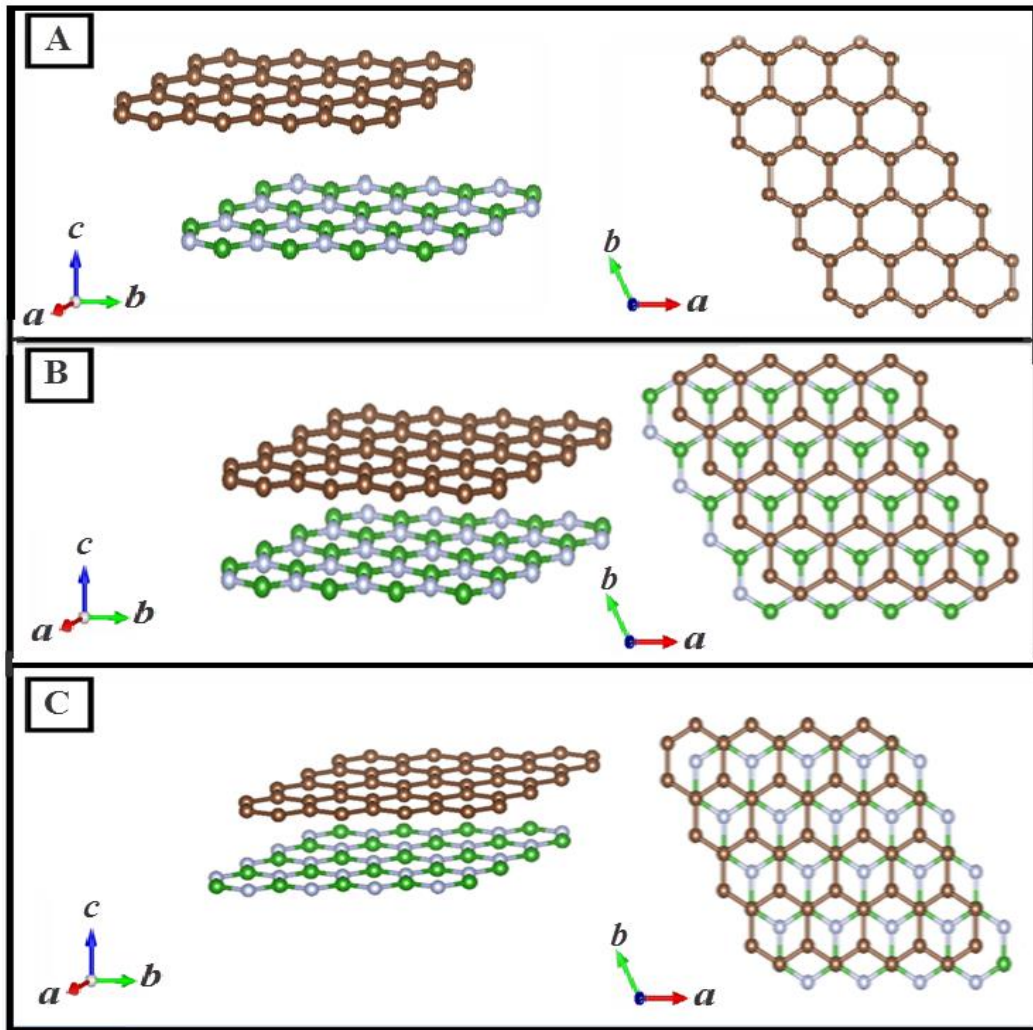


Figure 3.12 : Les trois différentes configurations cristallines de l'hétérostructure verticale G/hBN.

3.7.3 Calcul des paramètres de structure des trois configurations de l'hétérostructure G/hBN

En relaxant la structure des trois configurations, on a calculé l'énergie totale en fonction de la distance d entre le graphène et l'hBN 2D dans l'intervalle $[2.5 \text{ \AA} ; 4.4 \text{ \AA}]$ par pas 0.1 \AA . Les 3 courbes obtenues sont représentées dans la figure (3.13).

La Figure montre clairement que la configuration C est le type d'empilement le plus favorable sur le plan énergétique, suivi par B et enfin par A. Ce résultat est en accord avec d'autres résultats ^[31, 33, 34].

La distance d de l'état fondamentale de la configuration A est de 3.381 \AA qui est plus petite que 3.504 \AA pour la configuration B et $3,622 \text{ \AA}$ pour la configuration A.

Pour les trois configurations, la valeur du paramètre de maille fondamental a est 2.488 \AA , cette valeur est approximativement la moyenne du paramètre de maille du graphène et de celui du hBN 2D :

$$a_{C/hBN} \approx \frac{a_C + a_{hBN}}{2} \quad (3.10)$$

On remarque que pour les configurations A et B, la distance d est supérieure à celle du graphène et du l'hBN 2D. Pour la configuration C, la distance d est inférieure à celle du graphène et du l'hBN 2D.

Les paramètres structuraux des trois configurations sont représentés dans le tableau 3.14.

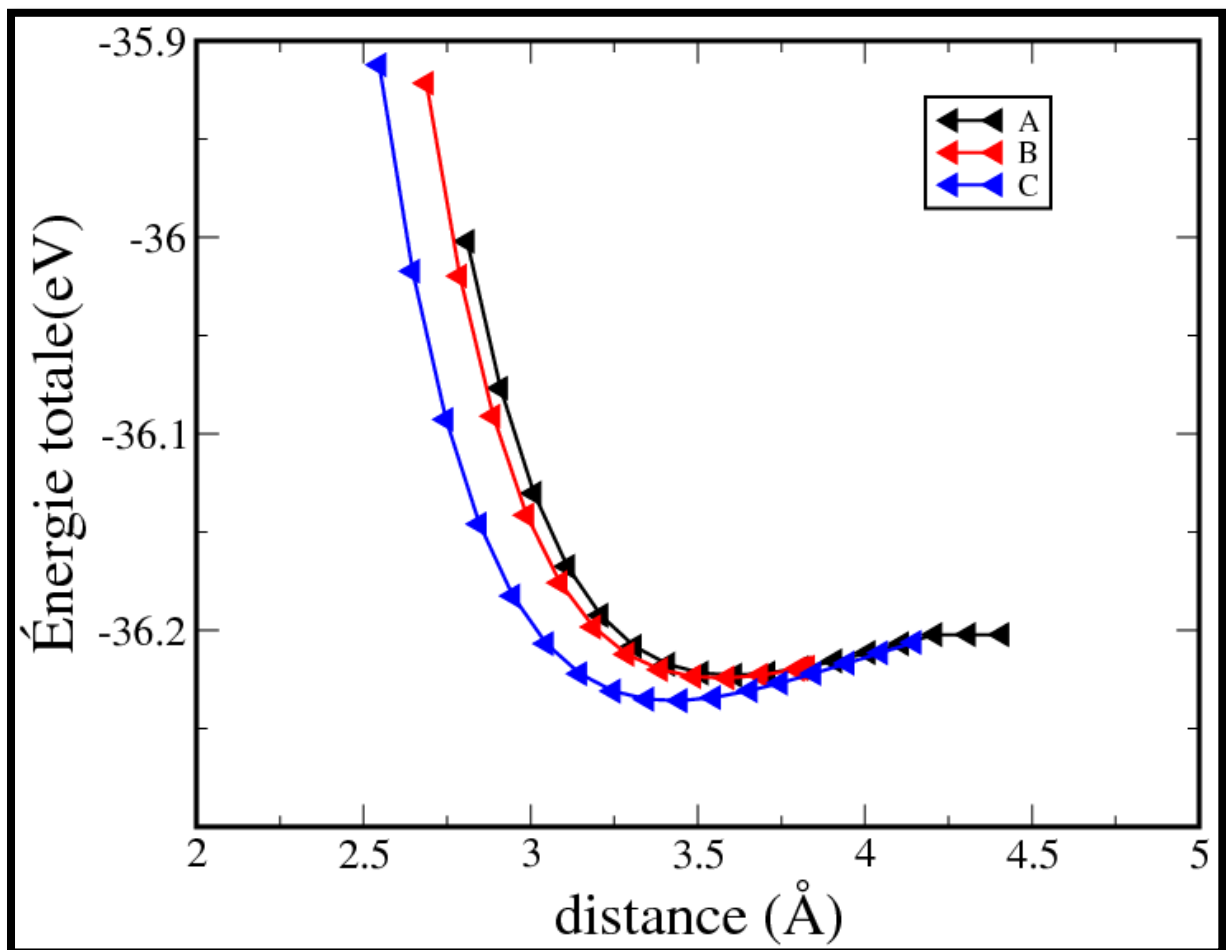


Figure 3.13 : L'énergie totale E du graphène sur la surface de l'h-BN 2D pour les trois configurations A, B, et C en fonction de la distance d entre la monocouche du graphène et la monocouche de h-BN 2D.

Tableau 3.14 : Paramètres structuraux des trois configurations A, B et C.

	Forme(a)	Forme (b)	Forme (c)
a(Å)	2.488	2.488	2.488
d_{c-c}(Å)	1.436	1.436	1.436
d_{B-N}(Å)	1.436	1.435	1.435
d_{C/BN}(Å)	3.622	3.504	3.381
Energie totale/atome	-9.055	-9.056	-9.058

3.7.4 Calcul de l'énergie de cohésion des trois configurations

Les énergies de cohésion calculées des trois configurations A, B et C sont **7.873 eV/atome**, **7.873 eV/atome** et **7.876 eV/atome** respectivement. Les valeurs de l'énergie de cohésion des trois formes sont positives démontrant leurs stabilités.

3.7.5 Calcul de l'énergie de formation des trois configurations

Pour démontrer la possibilité de la synthèse de notre heterostructure, on calcule son énergie de formation E_f :

$$E_f = \frac{[E_{tot}(graphène) + E_{tot}(hBN2D)] - E_{tot}(heterostructure)}{4} \quad (3.11)$$

Selon cette formule, si $E_f > 0$ cela confirme la création de cette heterostructure. Les énergies de formation calculées des trois configurations A, B et C sont **0.177 eV/atome**, **0.178 eV/atome** et **0.190 eV/atome** respectivement. Ces énergies sont positives confirmant la possibilité de leurs synthèses. L'énergie de formation de la configuration C est supérieure à celles des deux autres configurations.

Références

- [1] Y. X. Zhao, L. Spain, I.X-Ray Diffraction Data for Graphite to 20GPa, *Phys. Rev. B* 40, (1989) 993-997.
- [2] Z. Liu, J. Z. Liu, Y. Cheng , L. Wang, Q. S. Zheng, L. Zhihong, Interlayer Binding Energy of Graphite: A Mesoscopic Determination from Deformation, *Phys. Rev. B* 85, (2012) 1.
- [3] R. S. Pease, an X-Ray Study of Boron Nitride, *Acta Crystallogr.* 5, (1952) 356-361.
- [4] V. L. Solozhenko, G. Will, F. Elf, Isothermal Compression of Hexagonal Graphite-like Boron Nitride up to 12 GPa, *Solid State Commun.* 96, (1995) 1-3.
- [5] J. Yang, Y. Yuan, G. Chen, First-principles study of potassium adsorption and diffusion on graphène, *Mol. Phys.* 118, (2019) 1-7.
- [6] N. Alem ,R. Erni ,C. Kisielowski ,M. D. Rossell,W. Gannettand, A. Zettl, Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy, *Phys. Rev. B* 80, (2009) 155425.
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 30, (1944) 244.
- [8] A. Allouche, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* 32, (2006) 174-182.
- [9] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-Garcia et P. Avouris, Ultrafast graphene photodetector, *Nat. Nanotechnol.* (2009) 839-843.
- [10] S. Hembacher, F. Giessibl, J. Mannhart, C. Quate, Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy, *PNAS USA.* 100, (2003) 12539-12542.
- [11] S. Ruiz, J. Tamayo, J. Ospina, D. Navia-Porras, Z. M. Valencia , J. Mina , C. Valencia ,F. Zuluag , C. Grande Tovar, Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications, *Biomolecules.* 9, (2019) 109.

- [12] T. Gould, Z.Liu, J. Z. Liu, F. J. Dobson, Q. Zheng and S. Lebègue, Binding and interlayer force in the near-contact region of two graphite slabs: Experiment and theory, *J. Chem. Phys.* 139, (2013) 224704.
- [13] N. Podaru, Tailoring the electronic structure properties of carbon based materials, *Atmos. Environ.* (2011).
- [14] D. Theo, I. Colombo, J. Avila, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, M. C. Asensio, Structural determination of bilayer graphene on SiC (0001) using synchrotron radiation photoelectron diffraction, *Scientific Reports.* 8, (2018).
- [15] D. M. Chen, P. Shenai, Y. Zhao, Tight binding description on the band gap opening of pyrene-dispersed graphene, *PCCP.* 13, (2011) 1515-1520.
- [16] M. T. Yin and L. Marvin. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, (1982) .
- [17] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, (1984) 307.
- [18] J. H. Jung, C. H. Park, and J. Ihm, a Rigorous Method of Calculating Exfoliation Energies from First Principles, *Nano. Lett.* (2018) 2759-2765.
- [19] A. Satawara, G. Shaik, S. Gupta, P. Gajjar, Structural, Electronic and optical properties of hexagonal boron-nitride (h-BN) Monolayer: An Ab-initio study, *Mat. Today*, (2020) 529-532.
- [20] G. R. Bhimanapati, N. R. Glavin, J. A. Robinson, Chapter Three - 2D Boron Nitride: Synthesis and Applications, *V. 95*, (2016) 101-147.
- [21] S. Benchiheb, Etude des Propriétés Structurales, Électroniques et Optiques d'une monocouche du nitrure de bore hexagonal (hBN), (2023).
- [22] A. Pakdela, C. Zhia, Y. Bandoa, D. Golberga, Low-dimensional boron nitride nanomaterial, *Mat. Today*, (2012) 256.
- [23] D. R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th edn. CRC Press, Boca Raton, (1998).
- [24] L. Liu, Y. P. Feng, Z. X. Shen, Structural and electronic properties of h-BN, *Phys. Rev. B* 68, (2003) 104102.

- [25] Y. Hamsen, C. Jia, X. Kim, K. K. Reina, A. Hofmann, M. Hsu, A. L. Zhang, K. Li, H. Juang, Z. Y. Dresselhaus, M. S. Li, L. J. Kong, J. Nano. Lett. 10, (2010) 4134-4139.
- [26] A. Kokalj. Mol. Graphics Modelling 17, (1999) 176. Code disponible à partir de: <http://www.xcrysden.org/>.
- [27] W. Wang, S. Dai, X. Li, J. Yang, D. J. Srolovitz, Q. Zheng, Nat. Commun. 6, (2015) 7853.
- [28] P. R. Wallace, the Band Theory of Graphite, Phys. Rev. 71, (1947) 622-634.
- [29] A. Nag, K. Raidongia, K. Hembram, R. Datta, U. Waghmare, C. Rao, Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties, ACS Nano. 4, (2010) 1539-1544.
- [30] R. Lakshmanan, N. Maulik, Graphene-based drug delivery systems in tissue engineering and nanomedicine. Canadian, J. Physiol. Pharmacol. 96, (2018) 1-10.
- [31] B. Sachs, T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev, Condens. Matter Mater. Phys. B 84, (2011) 195414.
- [32] Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: *Ab initio* density functional calculations.
- [33] G. Argentero, A. Mittelberger, M. Reza Ahmadpour Monazam, C. Yang, T. J. Pennycook, C. Mangler, C. Kramberger, J. Kotakoski, A. K. Geim, J. C. Meyer, Unraveling the 3D Atomic Structure of a Suspended Graphene/hBN van der Waals Heterostructure, Nano. Lett. 17, (2017) 1409-1416.
- [34] S. Zhou, J. Han, S. Dai, J. Sun, D. J. Srolovitz, Phys. Rev, Condens. Matter Mater. Phys. B 92, (2015) 155438.

Chapitre 4

Propriétés électroniques

Chapitre 4

Propriétés électroniques

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, on a étudié les propriétés électroniques de graphène, l'hBN 2D et l'hétérostructure G\hBN dans ses trois configurations possibles.

Les propriétés calculées sont la structure de bands (BND), la densité d'état totale (TDOS) et les densités d'états partielles atomiques (PDOS).

Toutes les structures cristallines étudiées sont hexagonales, la forme de la première zone de Brillouin (ZB) est aussi hexagonale. La ZB est représentée dans la figure (4.1) et les Coordonnées des principaux points de symétries sont représentées dans le tableau 4.1.

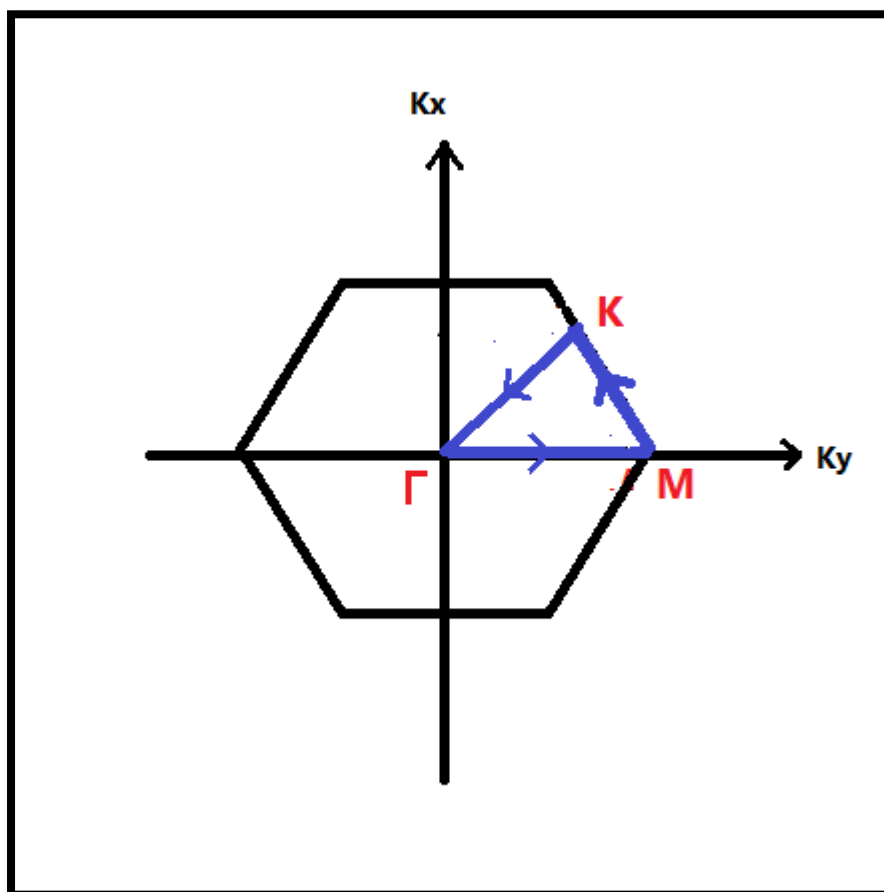


Figure 4.1 : Première zone de Brillouin (ZB) de la structure hexagonale.

Tableau 4.1 : Coordonnées des principaux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Symbole	Coordonnées
Γ	(0; 0; 0)
M	(0.5; 0; 0)
K	(1/3; 1/3; 0)

Les structures des bandes d'énergie ont été calculées dans les principales directions $\Gamma M, MK$ et $K\Gamma$ de BZ dans l'approximation GGA pour le graphène et hBN 2D et dans l'approximation (GGA+vdW) pour les 3 configurations de G/hBN.

Le numéro atomique du carbone est 6 et du bore est 5 et celui de l'azote est 7, leurs configurations électroniques sont donc :

$$C : 1s^2 2s^2 2p^2, B: 1s^2 2s^2 2p^1 \text{ et } N: 1s^2 2s^2 2p^3.$$

Dans nos calculs, on traité les états 2s et 2p de ces trois atomes comme électrons de valence, soit 4 électrons pour C, 3 électrons pour B et 5 électrons pour N.

Pour les réseaux périodiques et d'après la théorie de Bloch ^[1], chaque état électronique dans un réseau cristallin est défini par un couple de paramètres $(k; n)$: k un vecteur d'état appartenant à la 1^{ère} zone de Brillouin (BZ) et n représentant le numéro de la bande (occupée ou inoccupée). Un état énergétique peut contenir au maximum 2 électrons de spin opposés. Si le nombre de spin de l'électron est pris en considération deux électrons auront, pour le même bande n et pour le même point k les nombre quantiques $(k; n, +\frac{1}{2})$ et $(k; n, -\frac{1}{2})$. Dans notre cas, on n'a pris en compte le spin de l'électron, chaque band de valence contient alors deux électrons ayant les nombre quantiques $(k; n)$.

Rappelons que les paramètres utilisés dans nos calculs sont :

- L'énergie de coupure est de 500 eV.
- Le nombre de points k a été fixé à $18 \times 18 \times 1$.

- Une température absolue $T = 0 K$.
- Les propriétés électroniques sont calculées dans l'intervalle énergétique $[-20\text{eV}, 8\text{eV}]$.

4.2 Propriétés électroniques du graphène

La maille primitive du graphène contient 2 atomes, le nombre des électrons de valence est alors de 8 électrons. Comme on n'a pas pris en compte le nombre de spin de l'électron, les électrons de valence seront donc répartis sur 4 bandes de valence, chaque bande contenant 2 électrons.

4.2.1 Structure de bandes

On a calculé la structure de bandes du graphène en utilisant le paramètre de maille calculée 2.468 \AA . La courbe obtenue est schématisée dans la figure (4.2). Le résultat montre que le graphène est un semi-métal ($\text{gap} = 0 \text{ eV}$ au point K) en concordance avec l'expérience ^[2].

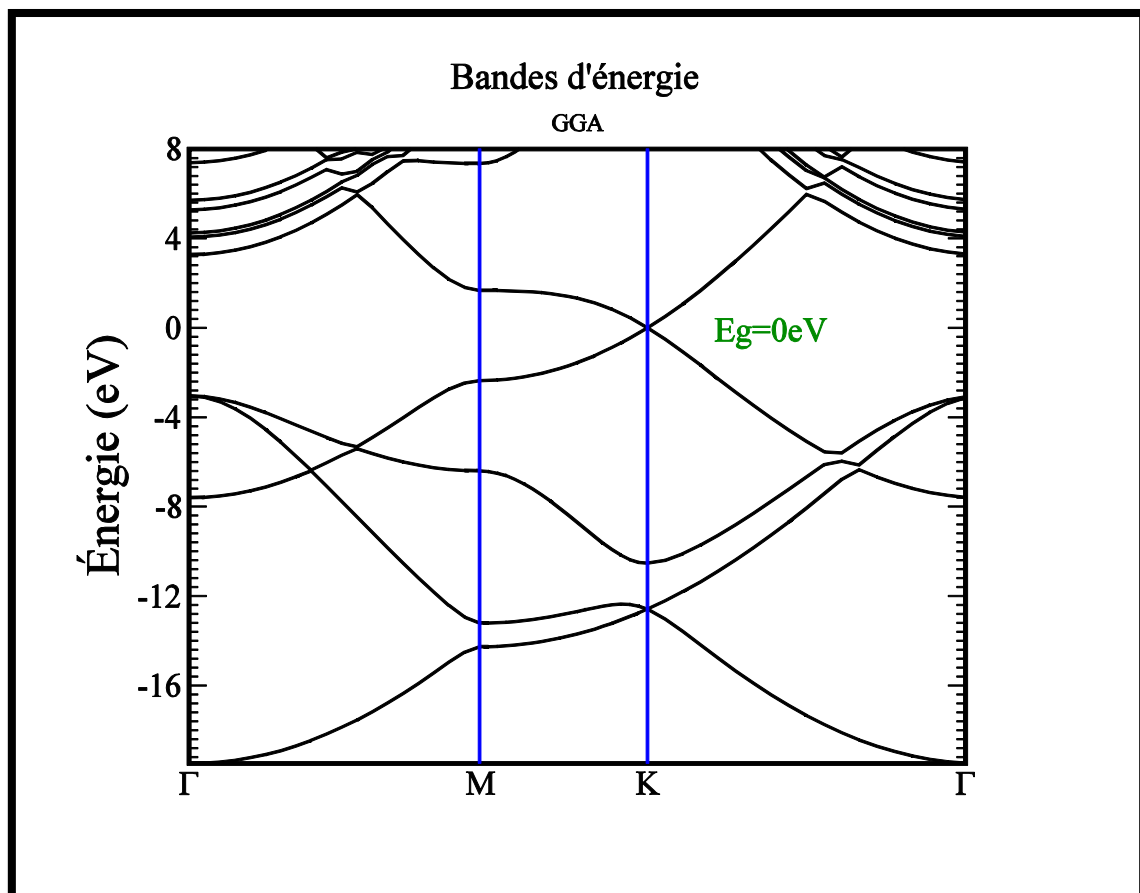


Figure 4.2 : Structure de bandes d'énergie du graphène calculée par la *GGA*.

4.2.2 Densité d'état totale

Le résultat de calcul de la densité d'états totale est présenté dans la figure (4.3)

La bande de valence (BV) est composée d'une seule bande de largeur 20 eV reportée dans le tableau 4.2.

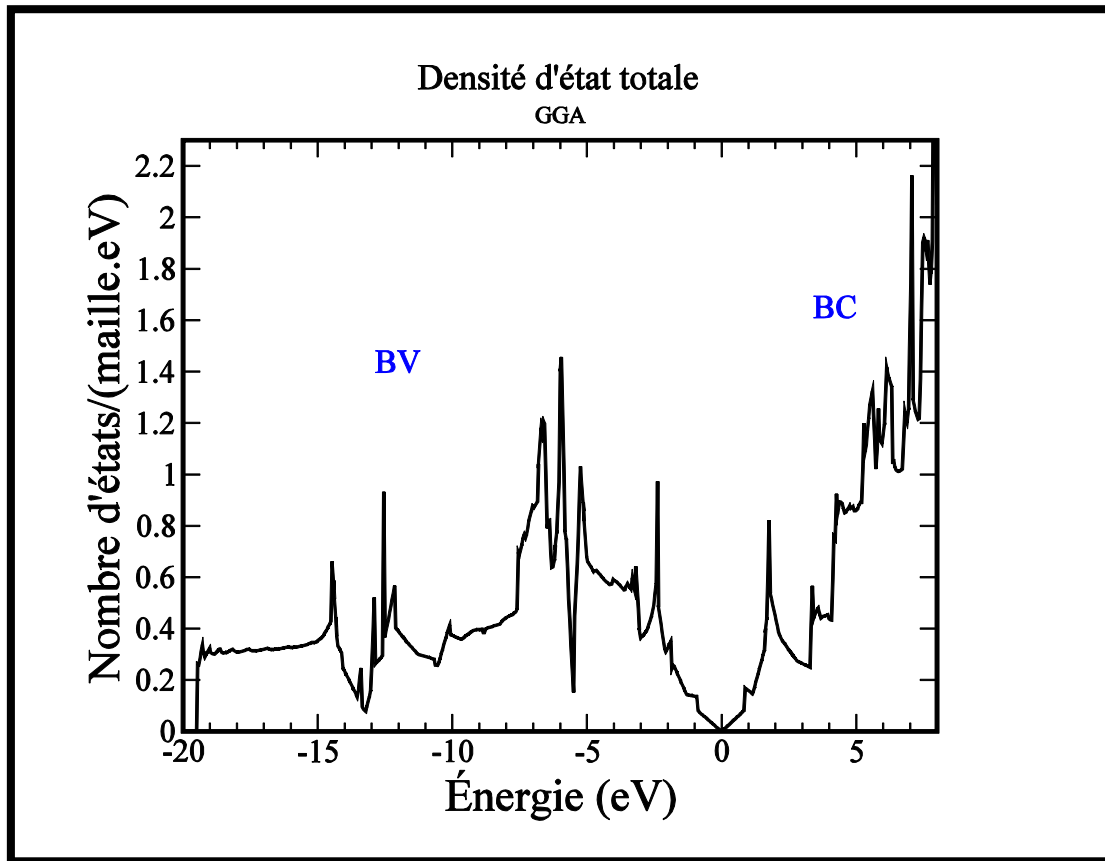


Figure 4.3 : Densité d'état totale du graphène calculée par la *GGA*.

4.2.3 Densités d'état partielles

On a calculé les densités d'état partielles PDOS des électrons de valence du carbone pour connaître les contributions électroniques des orbitales 2s et 2p du carbone dans les états énergétiques des bandes de valence et de conduction.

Les résultats du PDOS calculés la *GGA* et est représentée dans la figure (4.4):

On remarque que :

- Le bas de la bande de valence est dominée essentiellement par les états 2s et le haut de la bande de valence est dominée seulement par les états 2p .

- Le bas de la bande de conduction est dominé seulement par les états $2p$.

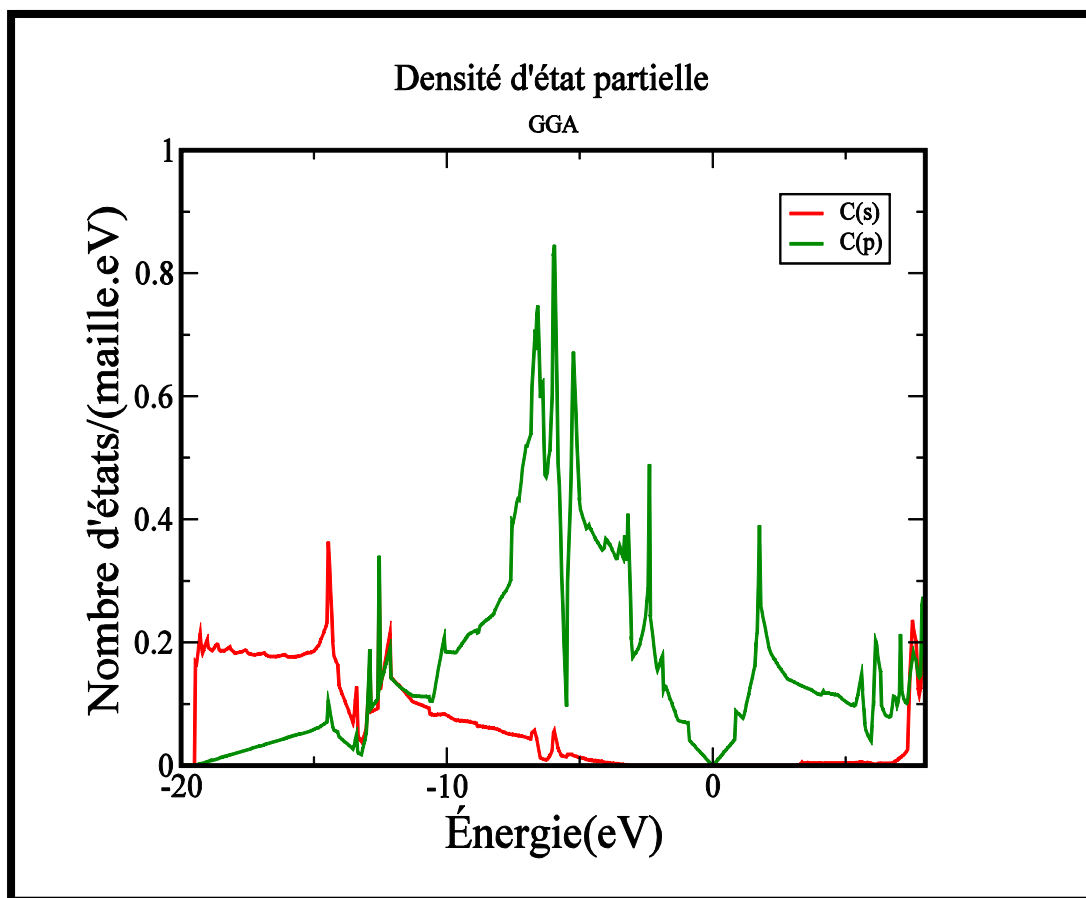


Figure 4.4 : Densités partielles du graphène calculée par la *GGA*.

4.3 Propriétés électroniques du hBN

4.3.1 Structure de bandes

On a calculé la structure de bandes du hBN en utilisant le paramètre de maille calculé 2.510 \AA . La courbe obtenue est schématisée dans la figure (4.5). Le résultat montre que le hBN est un semi-conducteur à gap direct au point K de valeur 4.661 eV , à la différence de sa forme 3D qui présente un gap indirect de 5.95 eV ^[3]. Ce gap direct est présenté dans le Tableau 4.2 et comparé avec des valeurs théoriques et expérimentales. Nous remarquons que le type du gap direct et sa valeur pour notre structure est en concordance avec d'autres résultats théoriques ^[4]. Notre valeur du gap est inférieure à la valeur du gap expérimental ^[5], à cause de la défaillance de la DFT à toujours sous-estimer le gap ^[7]. La différence entre les gaps de la forme 2D et la forme 3D de l'hBN est dû au confinement quantique qui stipule que le gap électronique d'un matériau à multicouches parallèles croît lorsque le nombre des couches diminue ^[8].

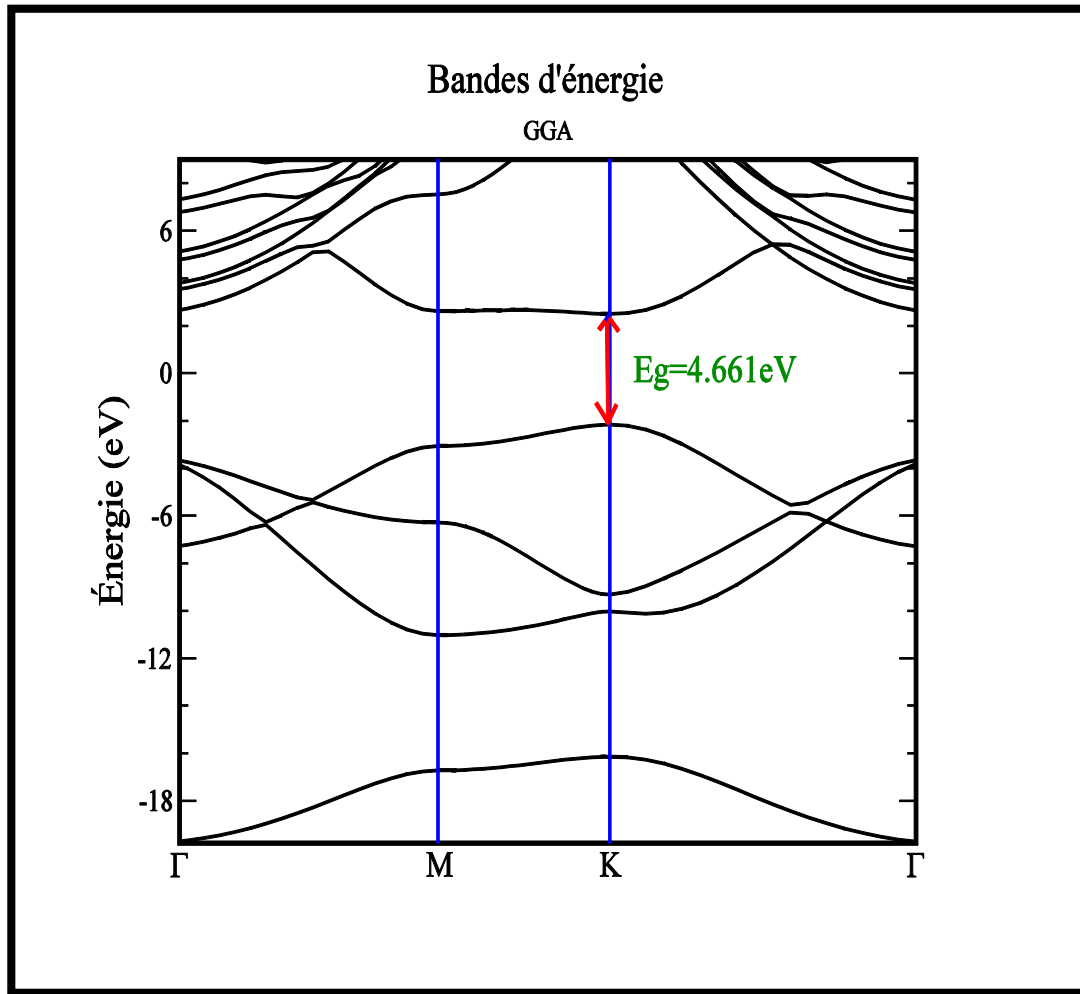


Figure 4.5 : Structure de bandes d'énergie du hBN (2D) calculée par la *GGA*.

4.3.2 Densité d'état totale

Le résultat de calcul de la densité d'états totale est présenté dans la Figure (4.6).

La bande de valence (BV) est composée de deux sous-bandes: BV1 la plus profonde située entre -20 eV et -15 eV , et BV2 située au-dessous du niveau de Fermi entre -11 eV et 0 eV . Les largeurs de BV, BV1 et BV2 est reportées dans le tableau 4.2.

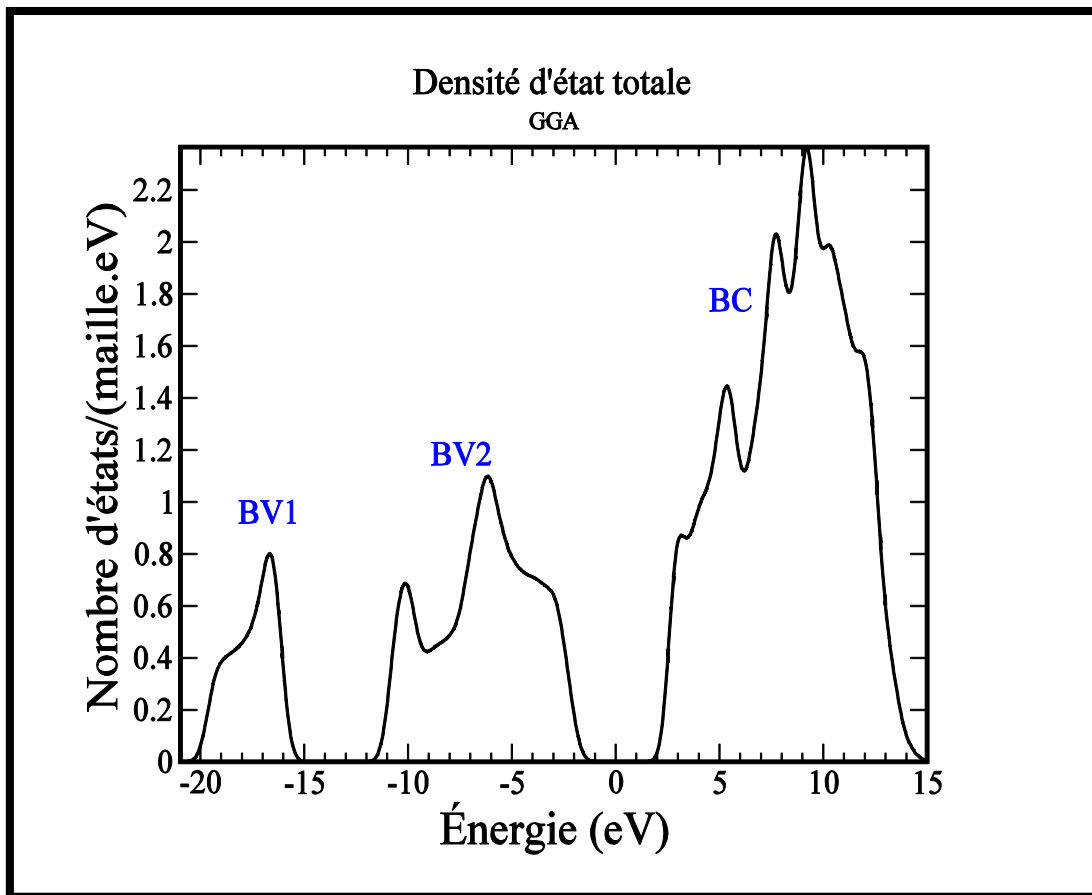


Figure 4.6 : Densité d'état totale du hBN (2D) calculée par la *GGA*.

4.3.3 Densités d'état partielles

On a calculé les densités d'état partielles PDOS des électrons de valence du bore et de l'azote pour connaître les contributions électroniques de ces deux atomes dans les états énergétiques des bandes de valence et de conduction. Les résultats du PDOS calculés la *GGA* et est représentée dans la Figure (4.7).

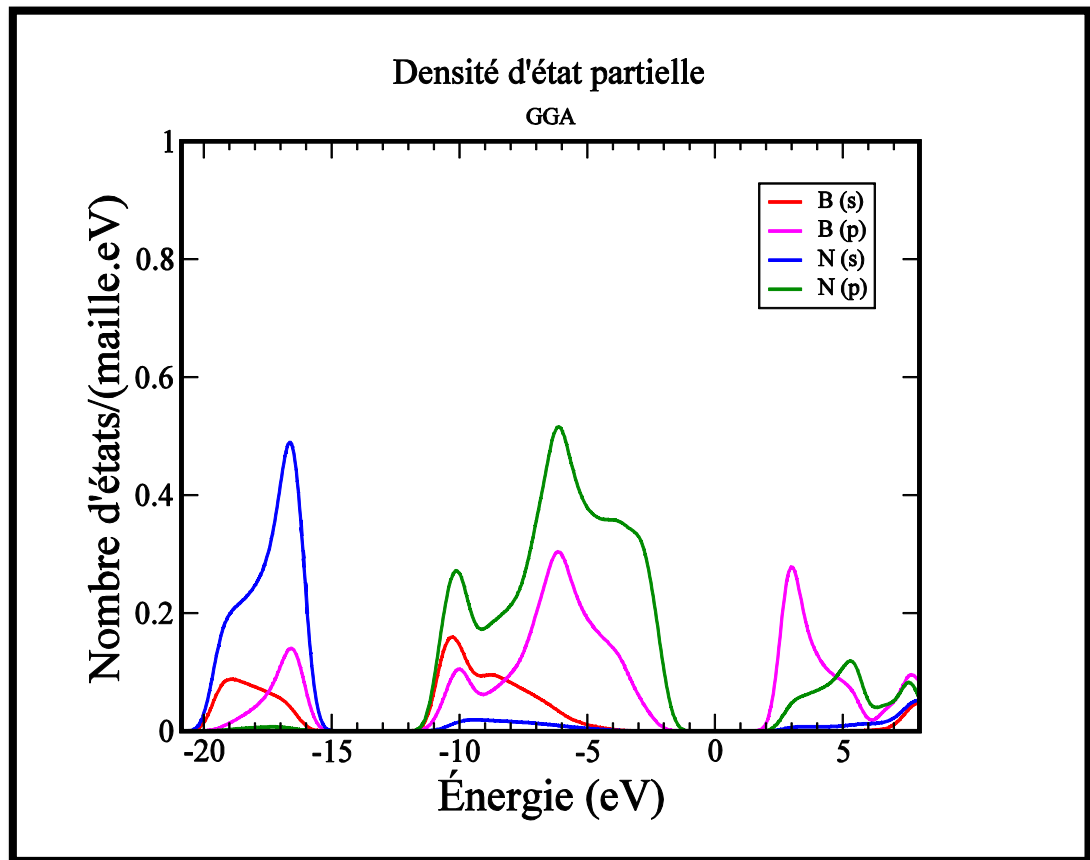


Figure 4.7 : Densités partielles de hBN (2D) calculée par la *GGA*.

On remarque que :

- La sous bande BV1 est dominée essentiellement par les états $N - 2s$. Les états $B - 2s$ et $B - 2p$ fournissent une petite contribution dans cette sous bande.
- La sous bande BV2, dans sa partie supérieure (au-dessous du niveau de Fermi), est dominée par les états $N - 2p$. Les états $B - 2p$ sont hybridés avec les états $N - 2p$ mais avec une contribution inférieure. Cette contribution majeure des états $N - 2p$ provient de la configuration électronique de l'azote dans laquelle l'orbitale $N - 2p$ est presque entièrement occupée comparé à l'orbitale $B - 2p$.
- La sous bande BV2, dans sa partie inférieure est dominée par les états $N - 2p$ hybridés avec les états $B - 2s$ et $B - 2p$.
- La bande de conduction est dominée principalement par les états $B - 2p$.

4.4 Propriétés électroniques des trois formes possibles de hétérostructures G/hBN :

a) Structure de bandes

On a calculé la structure de bandes des trois formes du G/hBN dans l'intervalle énergétique de -20eV à 8eV en utilisant les mêmes paramètres structuraux calculés. Les courbes pour les formes A, B et C sont représentées dans les Figures 4.8, 4.9 et 4.10 respectivement. Ces courbes montrent que les trois configurations de cette hétérostructure sont des semi-conducteurs à gap direct au point K. Les valeurs de ces gaps pour les configurations A, B et C sont respectivement 45meV , 26meV et 22meV . Le plus petit gap de 22meV est obtenu pour la configuration C et le plus large pour la configuration A. Cette différenciation des gaps est dû à la rupture de symétrie des deux atomes de carbone dans ces trois configurations. Puisque la DFT sous-estime généralement le gap, les valeurs des gaps expérimentaux doivent donc être significativement plus grandes que nos valeurs théoriques. Expérimentalement, des valeurs du gap expérimental du graphène sur un substrat d'hBN, obtenues par des mesures de transport et de la spectroscopie, ont été reportées allant de 15 à 40meV . Nos résultats sont du même ordre de grandeurs que ces valeurs expérimentales.

Ces résultats montrent que le dépôt du graphène avec un zéro gap sur une monocouche d'hBN de gap direct de 4.661eV au point K mène à une hétérostructure verticale de propriétés électroniques avec un gap direct de quelques dizaines de meV .

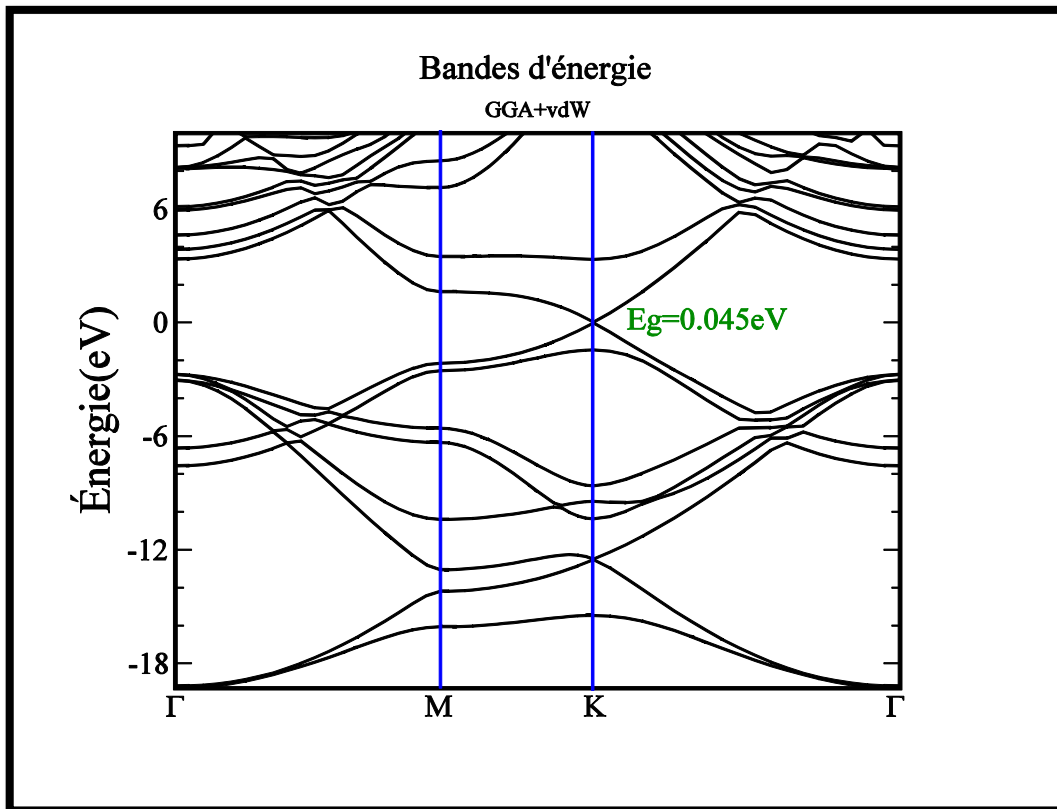


Figure 4.8 : Structure de bandes d'énergie de la forme A calculée par la *GGA + vdW*.

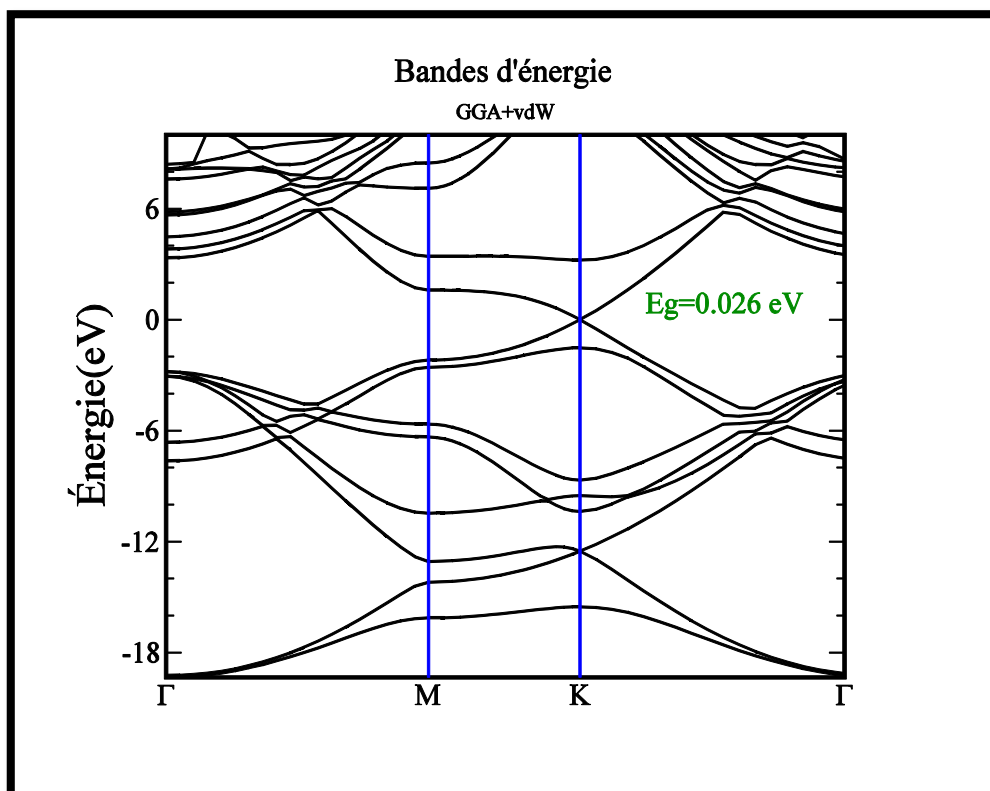


Figure 4.9 : Structure de bandes d'énergie de la forme B calculée par la *GGA + vdW*.

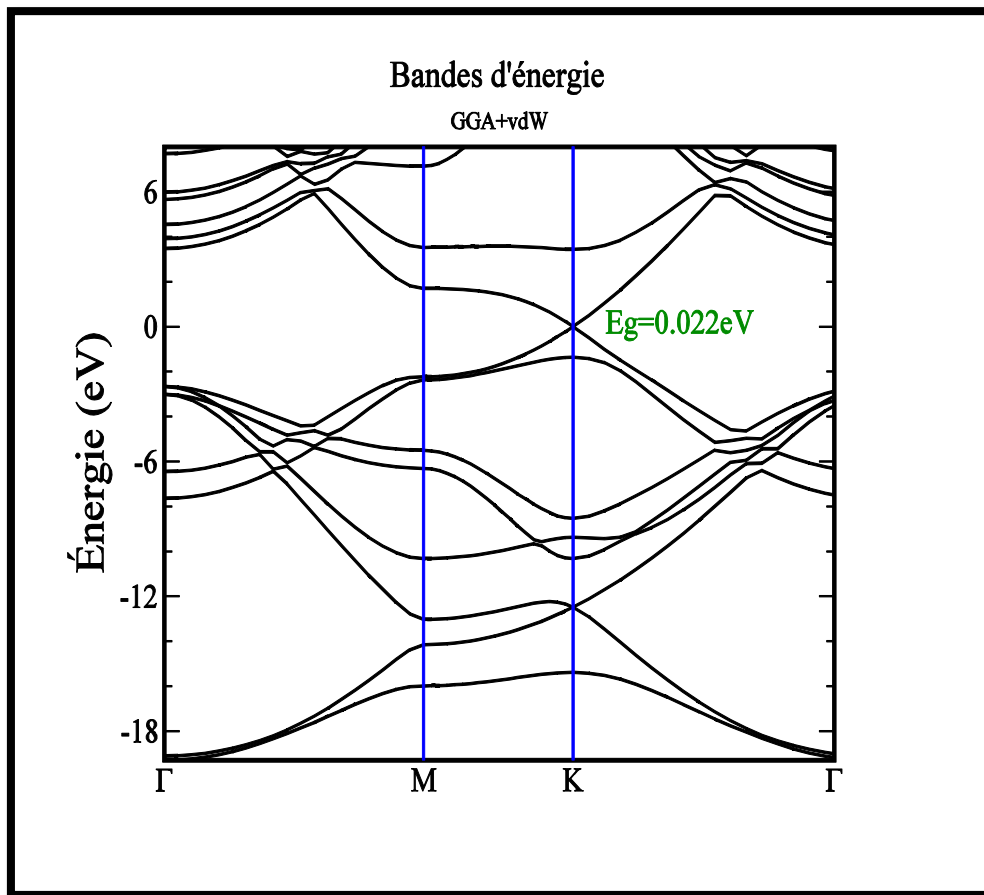


Figure 4.10 : Structure de bandes d'énergie de la forme C calculée par la *GGA + vdW*.

b) Densité d'état totale

Les résultats de calcul de la densité d'états totale des formes A, B et C sont présentés dans les figures (4.11), (4.12), (4.13) respectivement

La bande de valence(BV) est composée d'une seule bande dans l'intervalle d'énergie entre -20 eV et 0 eV . Les largeurs de BV sont reportées dans le tableau 4.2. Pour les trois configurations la largeur de BV est presque la même.

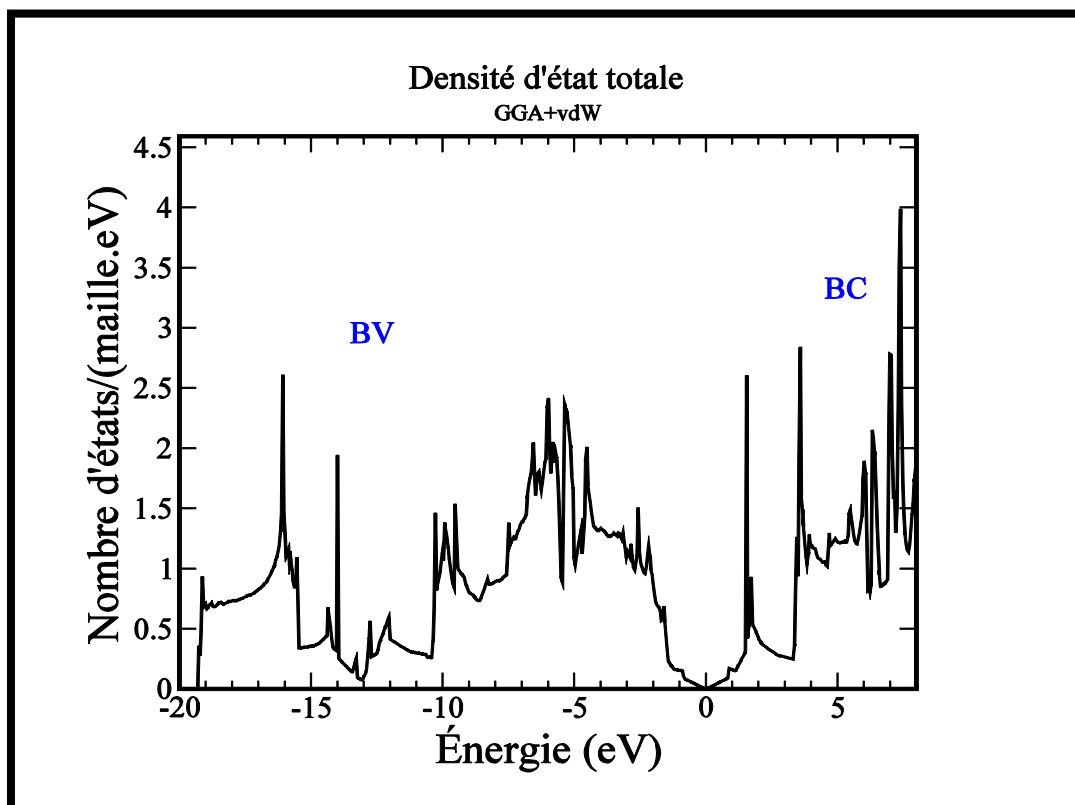


Figure 4.11 : Densité d'état totale de la forme A calculée par la *GGA + vdW*.

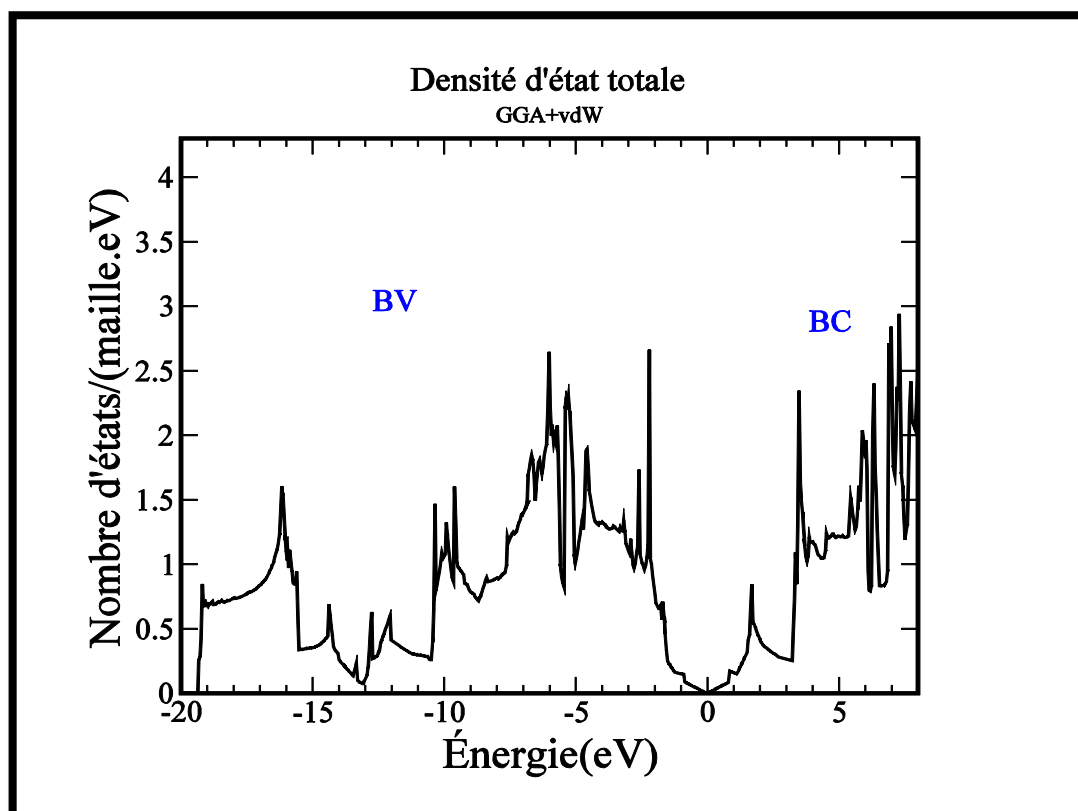


Figure 4.12 : Densité d'état totale de la forme B calculée par la *GGA + vdW*.

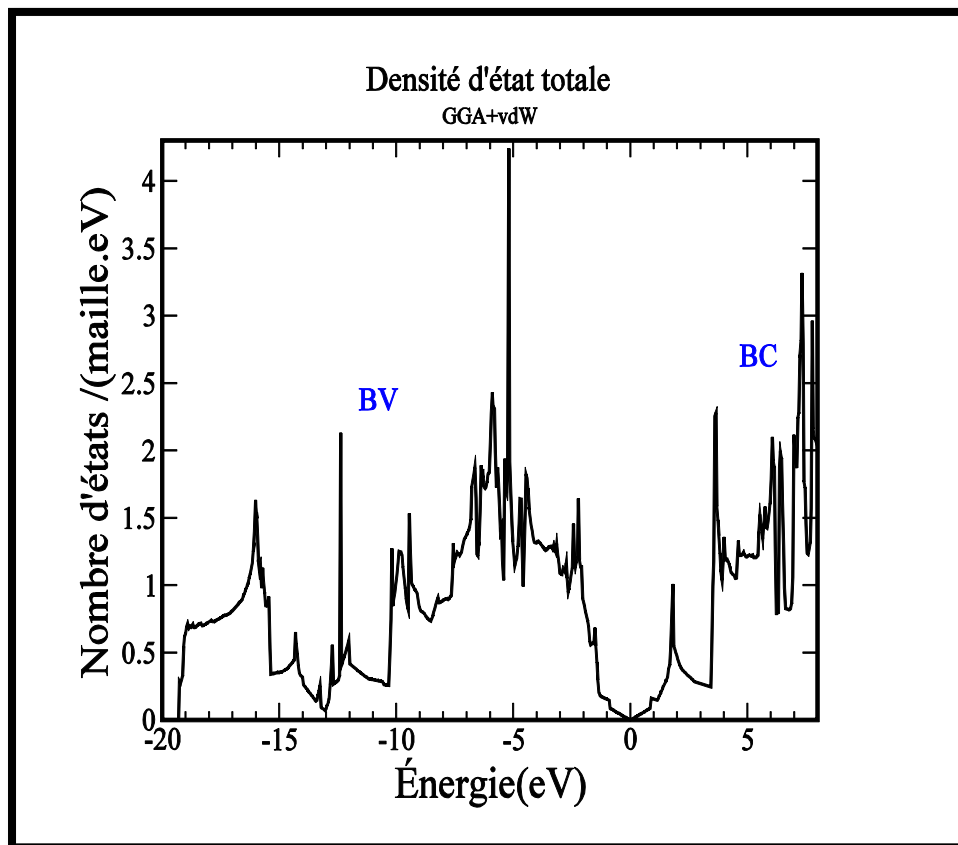


Figure 4.13 : Densité d'état totale de la forme C calculée par la $GGA + vdW$.

c) Densités d'état partielles

On a calculé les densités d'état partielles PDOS des électrons de valence. Les résultats du PDOS calculés la $GGA+vdW$ des formes A, B et C sont présentées dans les figures (4.14), (4.15) et (4.16) respectivement. Pour les trois configurations, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est dominé par les états 2p de l'atome de carbone.

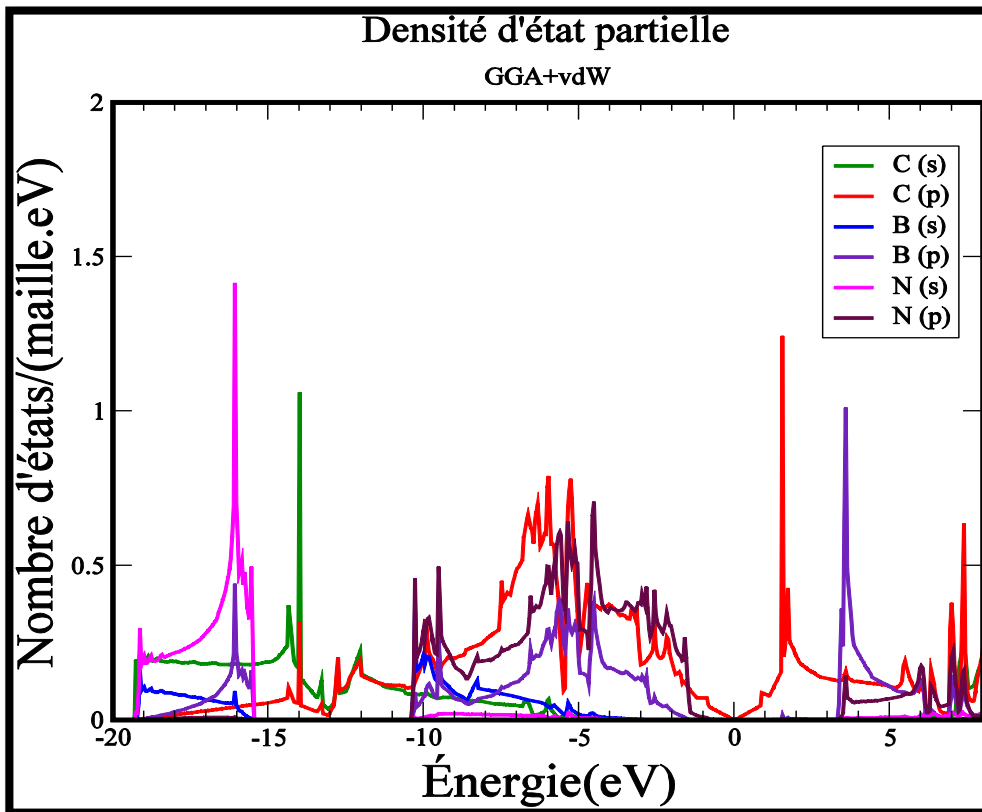


Figure 4.14 : Densités partielles de la forme A calculée par la $GGA + vdW$.

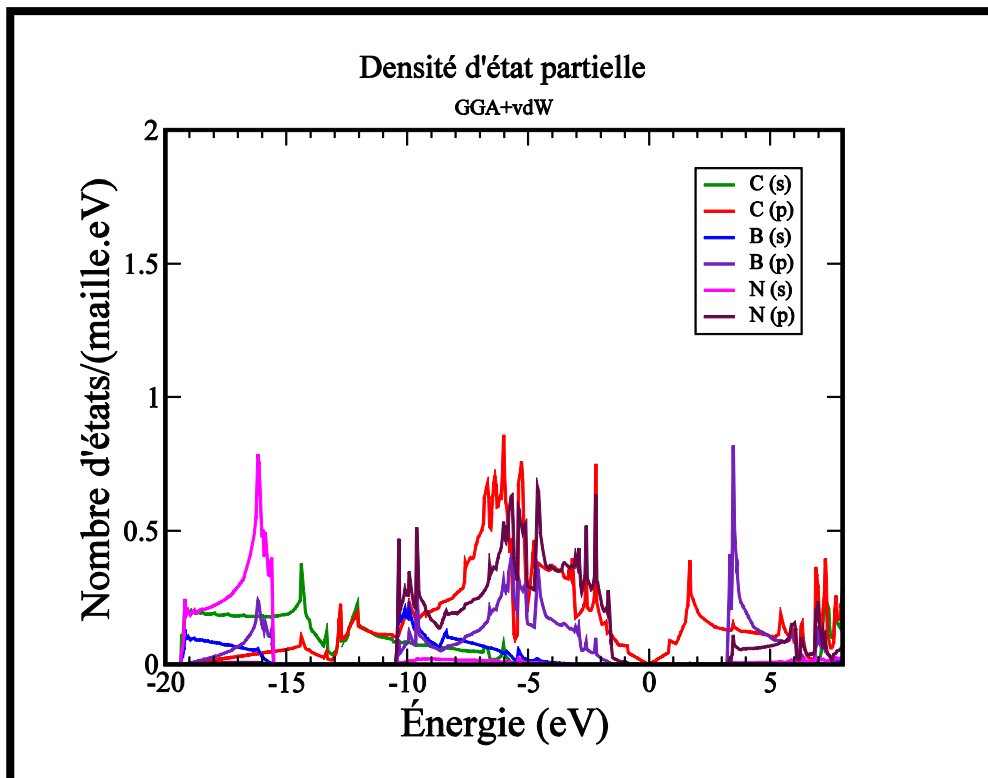


Figure 4.15 : Densités partielles de la forme B calculée par la $GGA + vdW$.

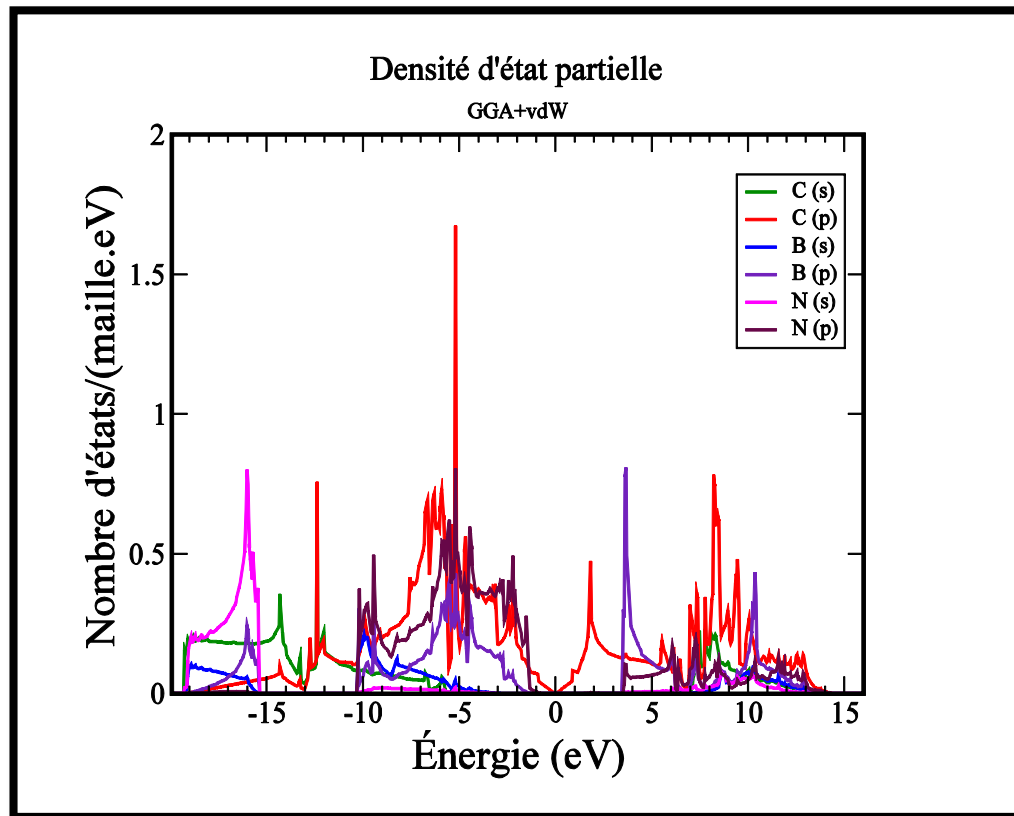


Figure 4.16 : Densités partielles de la forme C calculée par la *GGA + vdW*.

Tableau 4.2 : Les résultats du graphène et hBN et les trois formes possibles de l'hétérostructure.

	BV (eV)	BV1 (eV)	BV2 (eV)	Gap (eV)	Résultats Théoriques	Résultats Expérimentales
graphène	20	-	-	0	0 ^[6]	0 ^[2]
hBN	19.72	5.72	11	4.661	4.65 ^[4]	6 ^[5]
G/hBN (A)	19.18	-	-	0.045	0.056 ^[13]	0.015-0.04 ^[9,10,11,12]
G/hBN (B)	19.16	-	-	0.026	0.046 ^[13]	0.015-0.04 ^[9, 10, 11,12]
G/hBN (C)	19.15	-	-	0.022	0.053 ^[13]	0.015-0.04 ^[9, 10, 11,12]

Expérimentalement, des valeurs du gap expérimental de l'hétérostructure verticale G/hBN,

obtenues par des mesures de transport et de la spectroscopie, ont été reporté allant de 15 à 40

meV^[9, 10, 11, 12].

Références

- [1] F. Benhadjouja, Etude des statistiques de l'exposant de Lyapunov dans les systèmes unidimensionnels désordonnés, (2017).
- [2] P. R. Wallace, the Band Theory of Graphite, Phys. Rev. 9, (1947) 71.
- [3] G. Cassabois, P. Valvin, P. and B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect band gap semiconductor, Nat. Photon. 10, (2016) 262-266.
- [4] S. Benchiheb, Etude des Propriétés Structurales, Électroniques et Optiques d'une monocouche du nitrure de bore hexagonal (hBN), (2023).
- [5] L. Schue, X. Marie, T. Greber, A. Loiseau, J. Barjon, J. P. Hermier, S. Berciaud, propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp^2 : des cristaux massifs aux feuillets atomiques, Univ paris saclay, (2017).
- [6] F. Nasehnia, S. Mohammad pour Lima, M. Seifi, E. Mehran, Comput. Mater. Sci. 114, (2016) 112-120.
- [7] B. Thangaraju and P. Kaliannan, Semicond. Sci. Technol.15, (2000) 542.
- [8] M. Fernandez, Auto-assemblage de nanoparticules métalliques et semi-conductrices dirigé par reconnaissance entre protéines artificielles, (2019).
- [9] J. Jung, A. Dasilva, A. M. Donald, S. Adam, Origin of band gaps in graphene on hexagonal boron nitride, Nat. Commun. 6, (2015).
- [10] Z. Chen, Z. Shi, W. Yang, X. Lu, Y. Lai, H. Yanet , Observation of an intrinsic band gap and landau level renormalization in graphene/boron-nitride heterostructures, Nature Communications. 5, (2014).
- [11] M. Bokdam, T. Amlaki, G. Brocksand, P. J. Kelly, Schottky barriers at hexagonal boron nitride metal interfaces: a first principles study, Phys. Rev. Condens. Matter. Mater. Phys. B 89, (2014) 1.
- [12] B. Hunt, J. Sanchez-Yamagishi, A. Young, M. Yankowitz, B. LeRoy, K. Watanabe et al, Massive Dirac fermions and Hofstadter butterfly in a van der Waals heterostructure, Science. 340, (2013).

- [13] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, P. Kelly, J. Brink, Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride:ab initiodensity functional calculations, Phys. Rev. B. 76, (2007).

Conclusion général

Conclusion général

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques d'une hétérostructure verticale composée du graphène (G) déposé sur une monocouche du nitrure de bore hexagonal (hBN). Notre recherche avait pour objectif de comprendre les caractéristiques structurales et électroniques résultant de la combinaison de ces deux matériaux bidimensionnels dans une configuration verticale.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

1. Propriétés Structurales

- On a calculé les paramètres de la maille hexagonale du graphite et du graphène, ainsi que ceux de l'hBN 3D et de l'hBN 2D.
- On a montré que le graphène et le hBN 2D nécessitent des énergies d'exfoliation relativement faibles, facilitant leur séparation mécanique ou chimique à partir de leurs structures 3D respectives.
- On a montré que la similarité des deux structures hexagonales du graphène et de l'hBN 2D et le désaccord (mismatch) de 1.672 % entre leurs paramètres de maille favorisaient le dépôt du graphène sur la monocouche de l'hBN 2D.
- On a aussi présenté les trois configurations possibles notées A, B et C de l'hétérostructure G/hBN et calculé l'énergie de formation de chaque configuration montrant la possibilité de leurs synthèses expérimentales.
- On a montré que la configuration C était énergiquement la plus stable.
- On a calculé les paramètres de maille a des trois configurations qui était le même et qui a pour valeur approximative la moyenne des paramètres du graphène et de l'hBN 2D.
- On a aussi calculé la distance d entre le plan du graphène et celui de l'hBN 2D, d était la plus petite pour la configuration C.

- On a aussi calculé l'énergie de cohésion de toutes les structures étudiées confirmant leurs stabilités.

2. Propriétés électroniques

- On a calculé les propriétés électroniques du graphène montrant que c'est un semi-métal à gap nul.
- Puis, on a calculé les propriétés électroniques de l'hBN 2D et montré que c'est un semi-conducteur à large gap.
- On a montré que la combinaison du graphène sur de l'hBN 2D dans une hétérostructure verticale sous les trois configurations possibles module électroniquement le graphène et induit à un semi-conducteur à petit gap qui peut créer des dispositifs avec des propriétés optoélectroniques et électroniques améliorées.

En somme, cette étude offre une compréhension sur les propriétés structurales et électroniques de l'hétérostructure verticale graphène/hBN. La combinaison du graphène et de hBN 2D dans des hétérostructures verticales permet d'exploiter les propriétés de chaque matériau. Avec leurs propriétés uniques et leurs faibles énergies d'exfoliation, le graphène et le hBN 2D sont des candidats prometteurs pour des applications avancées dans l'électronique et la nanotechnologie. Leur intégration dans des hétérostructures permet d'améliorer et de personnaliser leurs propriétés pour des dispositifs électroniques et optoélectroniques innovants.

Nous espérons que nos résultats contribueront à l'accroissement des connaissances dans le domaine des matériaux bidimensionnels et ainsi ouvrir la voie à des innovations futures en nanotechnologie et en science des matériaux.