



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Larbi Tébessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature
et de la Vie

Département des Sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Option: Physique de la matière condensée

Thème:

**Etude numérique des propriétés
électroniques des matériaux
bidimensionnels**

Présenté par:

Naima Abid et Ahlem Djeddi

Devant le jury:

Abderrachid Bechiri	Professeur	Univ. Tébessa	Président
Taki-Eddine Kirouani	MCB	Univ. Tébessa	Rapporteur
Yassine Chaouche	MCA	Univ. Tébessa	Examineur

Soutenue le jeudi 24 / 06 / 2021 à 11^h:30



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Abid Naima

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Sciences exactes et des Sciences de la nature de la vie

N° de carte d'étudiant : 161634075863

Année universitaire : 2020-2021

Domaine : Sciences de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique de la matière condensée

Intitulé du mémoire : Etude Numérique des propriétés électroniques des matériaux bidimensionnels

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le 11/07/2021

Signature de l'étudiant(e) :

Abid



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Djeddi Abdel

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Sciences de la Matière

N° de carte d'étudiant : 181334019184

Année universitaire : 2020/2021

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la Matière condensée

Intitulé du mémoire :

" Etude numérique des propriétés électroniques
des matériaux bidimensionnels "

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

2021
à Tébessa, le

Signature de l'étudiant(e)



ويعتقدون التفتي البلدي
مستوى الشغل البلدي تحميص النهضة
اعواشيرية عناف

Résumé

L'ingénierie des nanostructures des matériaux bidimensionnels a une immense importance dans la miniaturisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Dans ce travail, on a appliqué le modèle des liaisons fortes théoriquement et numériquement pour des matériaux de nature isolantes et semi-métalliques et semi-conductrices. Pour calculer les spectres des énergies et les densités d'états projetées des nanostructures de graphène qui possèdent différentes tailles et formes et types de bord.

Mots clés: matériaux bidimensionnels, ingénierie des nanostructures, modèle des liaisons fortes, structure des bandes électroniques, bord de type zigzag, bord de type armchair, graphène, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂; WSe₂.

Abstract

The nanostructural engineering of two-dimensional materials has importance in the miniaturization of electronic and optoelectronic devices.

In this work, the tight binding model is applied theoretically and numerically for insulators and semi-metal and semiconductor materials. Way to calculate the energy spectra and the local densities of states of graphene nanostructures which have different sizes and shapes and types of edges.

Keywords: *two-dimensional materials, nanostructural engineering, the tight binding model, electronic band structure, zigzag type edge, armchair type edge, graphene, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂; WSe₂.*

ملخص

تتميز الهندسة النانومترية للمواد ثنائية الأبعاد بأهمية كبيرة في مجال تصغير المركبات الإلكترونية والضوئية.

في هذا العمل، قمنا بتطبيق نموذج الإلكترون شديد الارتباط بطريقة نظرية و رقمية على المواد العازلة وشبه الناقل و النصف ناقله لحساب اطياف الطاقة لبنية الغرافين النانومترية ذات اشكال وانواع مختلفة من الحواف.

الكلمات المفتاحية: المواد ثنائية الأبعاد، الهندسة النانومترية، نموذج الإلكترون شديد الارتباط، بنية عصابات الطاقة، حواف نوع المتعرج، حواف نوع أرمشير، غرافين، WSe_2 ، $MoTe_2$ ، $MoSe_2$ ، MoS_2 .

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu, tout puissant, notre créateur, qui nous a donné la force et la persévérance pour réaliser ce travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Nos remerciements et nos profondes gratitude s'adressent à :

Docteur Takj-Eddine Kirouani, MCB à l'université de Tébessa, pour avoir encadré ce travail, pour son aide, ses conseils et sa patience.

Docteur Abderrachid Bechiri, Professeur à l'université de Tébessa pour avoir fait l'honneur de présider le jury.

Docteur Yassine Chaouche, MCA à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans les enseignants du Département des Sciences de la Matière, pour leur encouragement, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.

Naima Abid dit Houda et Ahlem Djeddi



Dédicace

A mes chers parents Salim et Noura, qui m'ont beaucoup aidé et qu'ils ont sacrifiés pour mon bien, et qui m'ont encouragés et soutenu le long de ma vie et durant mon cursus. A ma chère sœur Sara.

A mes frères (Ammar, Imed, Brahim, Yasser, Abdelhai, Hamza) et à toute la famille.

A tous mes amis sans exception surtout Hanane Gouasmia. A tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail surtout le professeur Abderrachid Bechiri.

A ma chère binôme Ahlem Djeddi.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes chers parents, mon père Mohamed Ali et ma mère Ardjouna
et ma chère grand-mère Hadhba.*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien
et leur encouragement.*

A mes chers frère (Nabil, Soufiane, Abdelhalim, Ouadheh).

A mes chères sœurs (Rachida, Noura, Sara).

*A mes amours la petite Mayassine, et mon ange le petit Anes
Abdelmoumene.*

A mon fiancé Ammar Brahmia.

A ma très chère binome Naima Abid.

*A Monsieur Abderrachid Bechiri, professeur à l'université de
Tébessa.*

A mes amis et mes collègues d'études.

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet
soit réalisable.*



Liste des figures

Figure I.1. Grâce à la miniaturisation des transistors, l'ordinateur est devenu partout dans nos vies	2
Figure I.2. Un grand nombre de transistors sur une seule puce	3
Figure I.3. a) Loi de Moore. b) La miniaturisation des transistors	3
Figure I.4. graphène	5
Figure I.5. nanotube	5
Figure I.6. nanoparticule	5
Figure I.7. Structure de Graphène	7
Figure I.8. Ruban adhésif avec une pastille de graphène	7
Figure I.9. Différence structurelle entre le graphite et le graphène	8
Figure I.10. Représentation schématique d'un carbone à l'état d'hybridation	8
Figure I.11. La structure hexagonale de graphène	9
Figure I.12. Observation d'une bicouche de graphène par microscope à effet tunnel STM	9
Figure I.13. Chalogénure sont représentés par les cases colorés en orange dans le tableau périodique et les autres case entièrement colores par différents colleurs sauf le gris et l'orange représentent les matériaux de transition	11
Figure I.14. La structure cristalline des TMDs	12
Figure I.15. a) Représentation schématique de la structure monocouche de nitrure de bore hexagonal b) image de monocouche de h-BN par TEM	13
Figure I.16. Schéma explique le rôle de l'AFM qui sert à isoler une monocouche de h-BN	14
Figure I.17. Nombre des brevets sur le graphène qu'ont été déposé depuis l'année de son découverte jusqu'au 2014	14
Figure I.18. Image d'une FET à la base de graphène	15
Figure I.19. La résistivité en fonction de la tension de grille V_g	16
Figure I.20. Transistor FET à base de MoS ₂ monocouche	17
Figure I.22. Capteur nano-électromécanique contient d'un micro ruban du graphène qui connecte aux deux électrodes	18
Figure I.24. Un photo détecteur basé sur une architecture simple (métal- graphène -métal)	19

Figure I.25. a) montre l'intégration du graphène comme une électrode transparent dans la diode électroluminescente organique OLED ; b) L'écran tactile n'est pas facilement cassable car elle est conçu à la base de graphène	20
Figure I.26. Les hétérostructures de Van der Waals	21
Figure II.1. Un réseau hexagonal = un réseau bravais triangulaire + une cellule unité sur chaque nœud	29
Figure II.2. Représentation de la première zone de Brillouin.	29
Figure II.3. Les atomes de voisins proches de l'atome B	32
Figure II.4. Trajectoire à suivre dans la première zone de Brillouin.	35
Figure II.5. Structure de bande d'une monocouche de nitrure de bore h-BN	35
Figure III.1. Structure des bandes électroniques du graphène	38
Figure III.2. Nanoruban avec des bords de type zigzag	39
Figure III.3. La densité des états pour le nano ruban de bords de type zigzag.	41
Figure III.4. Nanoruban des bords de type Armchair .	41
Figure III.5. Spectre des énergies de nanoruban de graphène de type Armchair	42
Figure III.6. la densité des états de nanoruban de graphène de bord de type Armchair.	42
Figure III.7. unité de cellule et les premiers voisins proches.	43
Figure III.8. a)structure des bandes électroniques de MoS ₂ , b) trajectoire à suivre dans la ZB1.	44
Figure III.9. Structure des bandes électroniques pour le volume et pour le monocouche bicouche et 4 couches de Mos ₂	45
Figure III.10. B.c et B.v au niveau de point K pour une monocouche de MoSe₂ .	46
Figure III.11. Nanostructure de MoSe ₂ de forme une cercle de rayon 4nm.	46
Figure III.12. La densité des états au niveau de Fermi d'une nanostructure de MoSe ₂ de forme une cercle et de rayon 4 nm.	46
Figure III.13. B.c et B.v au niveau de point K pour un monocouche de MoTe ₂	47
Figure III.14. spectre des énergies de nanostructure de MoTe ₂ de forme une cercle de rayon 4 nm .	47
Figure III.15. La densité des états au niveau de Fermi d'une nanostructure de MoTe ₂ de forme une cercle et de rayon 4 nm	47
Figure III.16. B.c et B.v au niveau de point K pour une monocouche de WSe ₂	48

Figure III.17. spectre des énergies de nanostructure de WSe_2 de forme une cercle de diamètre ou rayon 4 nm	48
Figure III.18. La densité des états au niveau de Fermi d'une nanostructure de WSe_2 de forme une cercle et de rayon 4 nm.	48
Figure III.19. Nanostructure triangulaire de taille 4.5 nm de MoSe_2 dans la matrice de WS_2 .	50
Figure III.20. schéma explicatif de confinement électronique.	50

Liste des tableaux

Tableau I.1. Tableau classification des nanomatériaux	5
Tableau I.2. Les propriétés fascinantes de ce matériau	10

Table des matières

Introduction générale	1
I. Partie bibliographique.	2
I.1. Introduction	2
I.2. Définition de matériaux 2D	4
I.3. Les matériaux bidimensionnels	6
I.3.1. Graphène	6
I.3.2. Les dichalcogénures de métaux de transition TMD	10
I.3.3. Nitrure de bore hexagonal (h-BN)	12
I.4. Les applications	14
I.4.1. Transistor à effet de champs (GFET Field effet transistor) à la base de graphène	15
I.4.2. Transistor a effet champ FET à la base d'une monocouche de MoS ₂	17
I.4.3. Les capteurs (sensor)	17
I.4.4. Photo-détecteur	18
I.4.5. Electrode transparent	20
I.5. Hétérostructures de van der Waals	20
I.5.1. Hetrostructure Graphène /h-BN	21
I.5.2. Hetrostructure graphène/TMD	22
I.5.3. Hétérostructure TMD/TMD	22

I.6.Challenge actuel de la recherche dans le domaine des matériaux bidimensionnels	22
I.7. Conclusion	23
II. Modèle de liaisons fortes.	24
II.1. Introduction	24
II.1.1. Des Simplifications au niveau de l'équation de Schrödinger	24
II.1.2. Des simplifications au niveau de la fonction d'onde	25
II.1.3. Des simplifications au cours de la résolution de l'équation de Schrödinger	25
II.2. Les étapes à suivre pour appliquer le modèle des liaisons fortes	26
II.3. Modèle de liaisons fortes appliqué sur le Nitrure de bore	28
II.3.1. Réseau directe	28
II.3.2. Réseau réciproque du Nitrure de bore	29
II.3.3. Fonction d'onde d'électron dans le monocouche de Nitrure de bore hexagonale	30
II.3.4. Les éléments de la matrice Hamiltonien:	30
II.3.5. Remarques importantes	33
II.3.6. La relation de dispersion (E-k)	34
II.4 tucture de bande électronique de monocouche de nitrure de bore hexagonale :	35
II.5. Conclusion	36
III. Les résultats obtenus	37
III 1. Introduction	37
III.2. Présentation Pybinding	37
III.3. Graphène	38

III.3.1. Structure des bandes électroniques	38
III.3.2. Le graphène est-il un semi-conducteur ou un métal ?	39
III.3.3. Nanostructure de graphène	39
III.4. Chalcogénures de métaux de transition TMDs	43
III.4.1. La structure des bandes électroniques	43
III.4.2. La nanostructure des TMDs	45
III.5. Conclusion	51
Conclusion	52
Références	53

Introduction générale

La science est toujours au service de l'être humain, les chercheurs du monde entier travaillent ensemble pour résoudre les challenges et les problèmes actuels de notre société. Ces problèmes sont interdisciplinaires comme par exemple l'augmentation de la vitesse de l'ordinateur, ce problème demande des électroniciens pour inventer des nouveaux circuits et des informaticiens pour optimiser les programmes et des physiciens pour découvrir et créer des nouveaux matériaux.

Comme des physiciens, on a compris que la nouvelle famille des matériaux (les matériaux bidimensionnels) ont immense rôle dans des applications technologiques de demain, c'est pour cela on a motivé de faire cette étude.

Ce manuscrit s'articule sur trois (03) chapitres.

Dans le premier chapitre, on a abordé les limitations qui empêchent le développement et la nanofabrication des composants électroniques, pour éviter ces limitations on a proposé une solution ; les matériaux bidimensionnels, On a finalisé ce chapitre par les applications de ces matériaux dans le domaine de nanoélectronique et optoélectronique.

Dans le deuxième chapitre, on a bien expliqué le modèle des liaisons fortes et on a réussi de l'appliquer sur le nitrure de bore.

Dans le troisième chapitre, on a fait une étude sur les nanorubans de graphène et les nanostructures de TMDs.

Chapitre I

Partie bibliographique

I. Partie bibliographique.

I.1. Introduction :

La miniaturisation des dispositifs électroniques a été développée pendant décennies grâce à des inventions de composants électroniques à base de matériaux semi-conducteurs, ce qui a conduit à inventer des machines capables de traiter les informations d'une manière efficace et rapide et de réduire la consommation d'énergie électrique. Comme on peut le montrer dans les deux figures suivantes.



Figure I.1. Grâce à la miniaturisation des transistors, l'ordinateur est devenu partout dans nos vies [01]

Grâce à la miniaturisation des transistors, l'ordinateur est devenu partout dans nos vies [1] en 1944, l'ordinateur pèse 30 tonnes et il consomme beaucoup d'énergie presque 150 kW et il faisait des calculs simples alors aujourd'hui une tablette pèse 700 g avec un microprocesseur puissant et des fonctionnalités incroyables. Le composant électronique le plus important dans le domaine de l'électronique est le transistor La miniaturisation de ce dernier est très importants.

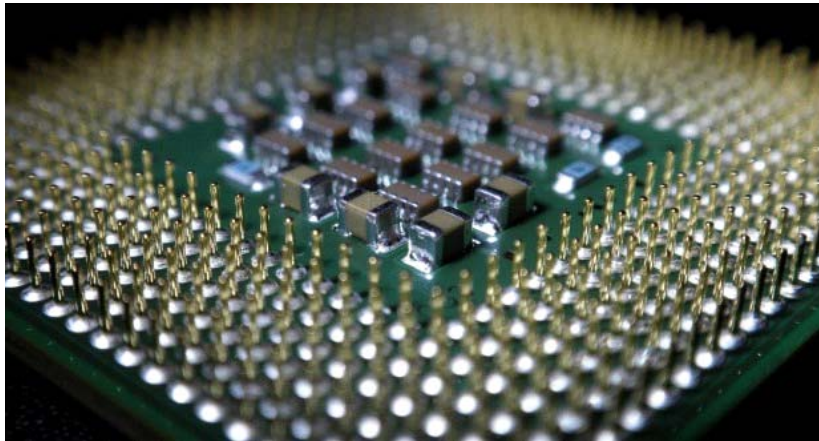
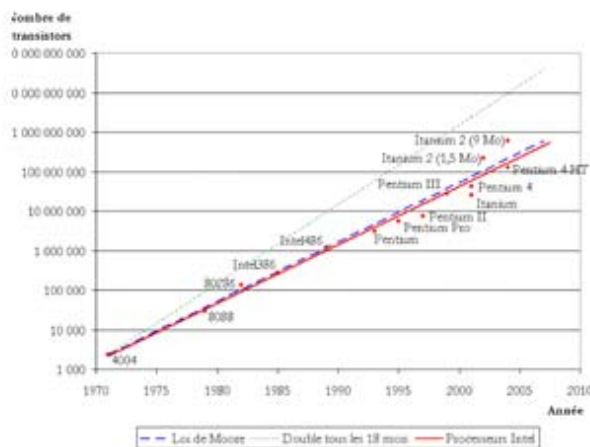


Figure I.2. Un grand nombre de transistors sur une seule puce [2]

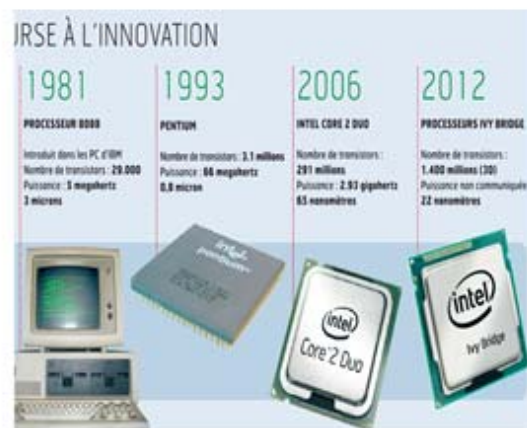
Les chercheurs et l'industrie ont pu réduire la taille de transistor et ils ont également pu relier des millions et des milliards de transistors ensemble dans un circuit intégré de taille 1 cm²

Trois conséquences majeurs lorsqu'on réduit la taille des composants électroniques :

1. on diminue le coût de fabrication.
2. on réduit la consommation électrique.
3. augmentation de la vitesse de fonctionnement et aboutissement d'une puissance de calcul incroyable.
4. fabrication de machines plus légères.



a)



b)

Figure I.3. a) Loi de Moore. b) La miniaturisation des transistors [3]

Comme montre dans la figure précédente, le nombre de transistors continuerait à doubler chaque année, cette observation a été énoncé en 1965 et elle est connue comme une loi de *Moore*.

La loi de *Moore* était valable depuis 50 ans, est ce que cette loi sera toujours valable et la course de la miniaturisation aura une fin ?

Vers le nano modela capacité d'augmenter le nombre de transistors sur la puce intégrée a commencé à atteindre ses limites car la fabrication des composants d'une taille nanométrique $10^{-9}m$ par le silicium rencontre des obstacles, on cite quelques un.

- Le nombre d'atomes dopants dans le silicium diminue avec diminution de ces dimensions.
- L'effet tunnel : le fait de réduire les dimensions de composant électronique d'une taille de dizaines de nanomètre amène une apparition des phénomènes quantiques comme le courant tunnel entre la source et drain de transistor.
- La production de masse du microprocesseur et les autres composants nanoélectroniques sont limités par les techniques de la lithographie et les masques.

La miniaturisation des composants électroniques à l'échelle nanométrique nécessite le recours à la nanoscience (la science qui nous aide à comprendre les propriétés électroniques et optiques et magnétiques des nanomatériaux à partir de la mécanique quantiques) et la nanotechnologie (c.à.d. avoir l'aptitude de changer et manipuler la matière à l'échelle nanométrique et d'inventer des nouvelles techniques, afin de produire des nanomatériaux ou des dispositifs).

I.2. Définition de matériaux 2D :

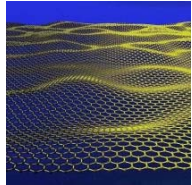
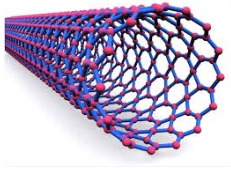
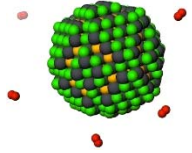
Dans le volume (bulk en anglais), les électrons libres font des mouvements aléatoires en trois dimensions c.à.d. les électrons possèdent trois **degrés de libertés** :

- ❖ si l'un des dimensions de solide est de taille nanométrique; les électrons se déplacent librement en deux dimensions dans ce cas ils possèdent deux degrés de libertés.
- ❖ si les deux dimensions de solides ont tailles nanométriques ; les électrons possèdent un seul degré de liberté c.à.d. ils peuvent circuler librement dans une seul direction.

- ❖ si les trois dimensions de solide sont de tailles nanométriques alors l'électron est totalement confiné et il possède 0 degré de liberté.

Donc on peut classer les nanomatériaux en fonction de degrés de liberté de leurs électrons comme montre dans le tableau suivante :

Tableau I.1. Tableau classification des nanomatériaux

L_x, L_y, L_z	Classification	Exemple	Figure
L_z est de taille nanométrique	2D (feuille nanométrique)	Graphène	 <p>Figure I.4. graphène [4]</p>
L_x et L_z sont des tailles nanométriques	1D (nanotube ou nano fil)	Nanotube de carbone	 <p>Figure I.5. nanotube [5]</p>
L_x et L_y et L_z sont des tailles nanométriques	0D (nanoparticule)	Point quantique	 <p>Figure I.6. nanoparticule [6]</p>

Un matériau bidimensionnel est un matériau 2D et leur épaisseur est très fine de d'ordre de nanomètre.

On cite ici les raisons pour lesquelles on est motivé pour faire une étude à propos de ce type de matériau

1. vue à leurs structures planaires, on peut facilement de les intégrer dans dispositifs électroniques et faire des contacts au contraire l'intégration des nanotubes de carbone ou fullerène C60 qui s'avère difficile.
2. on peut intégrer ces matériaux 2D avec les semi-conducteurs comme le silicium ou *GaAs*.
3. on a l'aptitude de modifier les propriétés électroniques et moduler le E_g (tubing en anglais) ce qui permet de contrôler la fréquence de la lumière qu'on voulait l'émettre.
4. on peut réduire de la consommation électrique du circuit intègre et on peut augmenter de la vitesse de traitement des informations et capacité de calcul.
5. on peut augmenter le rendement de conversion électrique-lumière ou l'inverse dans les dispositifs optoélectroniques.

I.3. Les matériaux bidimensionnels :

Les chercheurs ont découvert des matériaux bidimensionnels de nature semi-conductrice et métallique et isolante, dans notre étude on cible les matériaux les plus connus dans ce domaine :

- ❖ Le graphène comme un matériau 2d de nature semi-métallique.
- ❖ Le nitrure de bore hexagonal comme un matériau 2d de nature isolante isolant.
- ❖ Les *TMDs* comme des matériaux 2d de nature semi-conductrice.

I.3.1. Graphène :

Le graphène est un matériau bidimensionnel et son structure cristalline est hexagonale (Comme montre dans le **Figure I.7**) il est considéré comme l'un des matériaux les plus rigides connus. Il est le meilleur conducteur de d'électricité et de la chaleur. [7] Le graphène est un matériau transparent. [8]

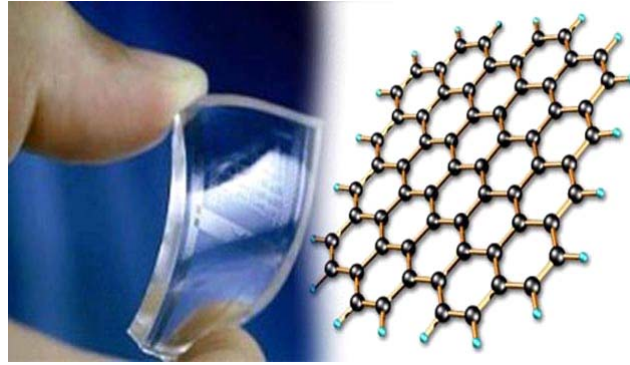


Figure I.7. Structure de Graphène [9]

André Geim et Konstantin Novoselov [10] ont découvert le graphène pour la première fois en 2004, ils ont reçu le prix Nobel de la physique en 2010 Grâce à cette découverte

Grâce un ruban adhésif (scotch), les feuilles de graphites minces ont été isolés à partir d'une pastille de graphite comme montré dans Figure I.8. la répétition de pliage de ces feuilles, nous amène à avoir des flocons de graphite plus minces.

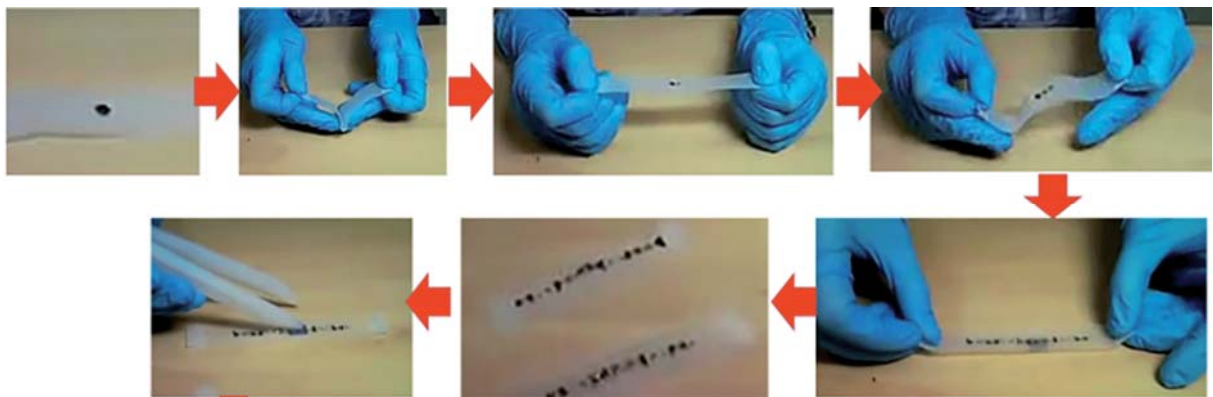


Figure I.8. Ruban adhésif avec une pastille de graphène [11]

On dépose ces flocons sur un substrat de SiC ou SiO_2 et on identifie le graphène par le microscope optique

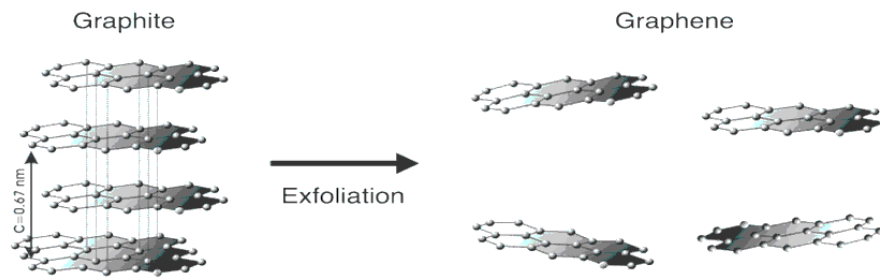


Figure I.9. Différence structurelle entre le graphite et le graphène [12]

Les liaisons covalentes (liaisons fortes) relient les atomes de carbone dans le plan par contre la force de van der Waals (des liaisons faibles) lie les panneaux de graphène.

La configuration électronique de carbone est : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc il possède quatre électrons de valence. L'hybridation entre les orbitales $2s$ et $2p_x$ et $2p_y$ forment trois orbitales nommées sp^2 , ces orbitales sont orientées à 120° dans le plan. Comme montré dans la figure suivante.

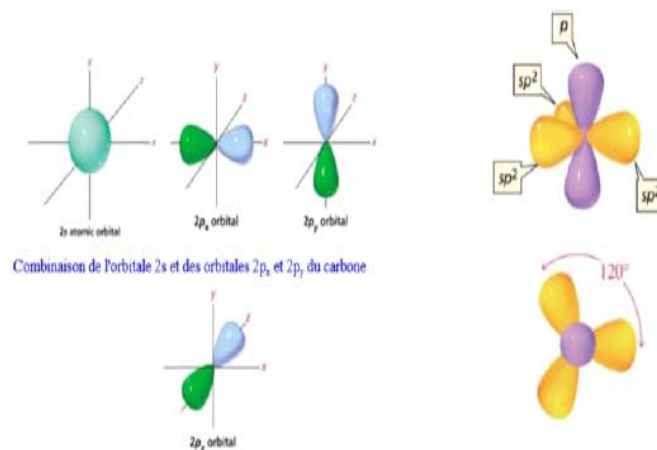


Figure I.10. Représentation schématique d'un carbone à l'état d'hybridation [13]

Il y a deux types de liaisons:

1. La liaison sigma σ : grâce aux orbitales sp^2 chaque atome de carbone est lié de façon covalente à trois autres atomes de carbone voisins. Les atomes C sont répartis de manière organisée sur un réseau hexagonal bilatéral. grâce aux liaisons σ ; le graphène manifeste une rigidité exceptionnelle
2. Les liaisons π dues au recouvrement des orbitales p_z , ces orbitales sont perpendiculaires au plan du graphène comme il a été montré dans la figure suivante la structure hexagonale de graphène

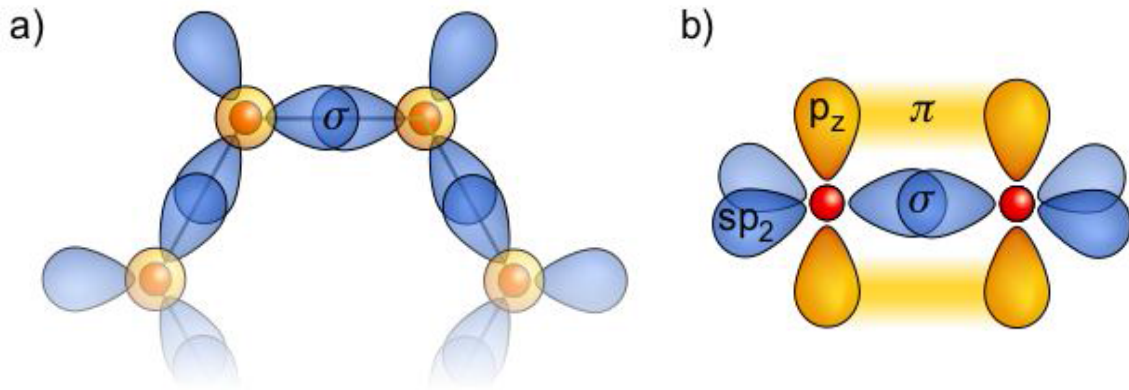


Figure I.11. La structure hexagonale de graphène [14]

On observe la structure hexagonale de graphène Par le microscope effet tunnel *STM*

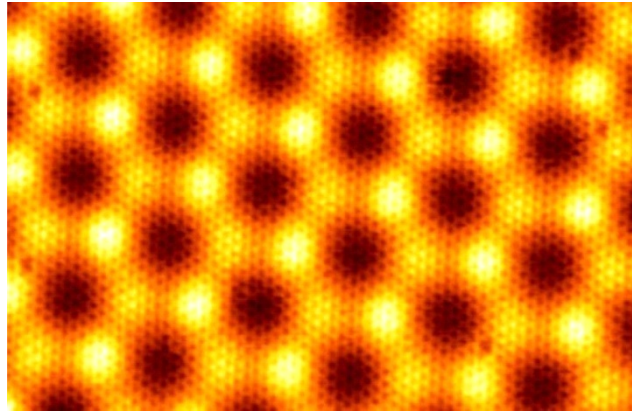


Figure I.12. Observation d'une bicouche de graphène par microscope à effet tunnel STM [15]

Le **Tableau I.2** montre les propriétés fascinantes de ce matériau, il est à la fois léger, flexible, ultra résistant, transparent et un excellent conducteur thermique et électrique.

Tableau I.2. Les propriétés fascinantes de ce matériau [16]

	Graphène	Comparatif
Densité	0,77 mg/m ²	
Densité de courant	10 ¹² cm ⁻²	6 fois supérieure au cuivre
Conductivité électrique (bulk)	0,96x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	Supérieure au cuivre: 0,60x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Mobilité des charges	2,5x10 ⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	La plus importante connue
Conductivité thermique à température ambiante	5 000 W/mK	10 fois meilleure que celle du cuivre (401 W/mK)
Module d'élasticité	~1 TPa	Jusqu'à 960 MPa pour des fibres de carbone à (<i>Ultra-high-modulus</i>) module ultra élevé
Force de rupture 2D	42 N/m	Au moins 100 fois plus résistant que l'acier (0,084–0,40 N/m)
Allongement	Jusqu'à 20 %	Cristal le plus élastique
Transmission optique	98 %	standard oxyde indium-étain (ITO): 82–85 %

Comme il a été montré dans le tableau **I.3**, la mobilité à température ambiante est $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. [17] La mobilité de graphène est 100 fois supérieure à celle de silicium et l'arséniure de gallium *GaAs*.

Il y a deux raisons majeurs qui expliquent l'origine de ces valeurs surprenantes de la mobilité

1. Les électrons se déplacent balistiquement et leurs libre parcours moyens est de l'ordre d'un micron.
2. les électrons de graphène possèdent une grande vitesse de propagation $v_F = 10^6 \text{ m/s}$.

I.3.2. Les dichalcogénures de métaux de transition TMD :

L'idée de fabriquer le graphène par un ruban adhésif (exfoliation mécanique) à partir de graphite motive les chercheurs pour fabriquer d'autres nanostructures 2d à partir des matériaux qui possèdent des structures lamellaires similaires au graphite.

Les dichalcogénures de métaux de transition sont parmi les matériaux 2d le plus connus qu'ont été découverte récemment par cette technique.

Les TMDs semi-conductrices qu'ont été vastement étudiés et qu'ils possèdent des propriétés attirantes sont les suivants : *MoS₂*, *MoSe₂*, *MoTe₂*, *WS₂*, *WSe₂* et *WTe₂*.

I.3.2.1. Structure cristalline :

La formule de dichalcogénures de métaux de transition est MX_2

- ❖ M est un atome de métal de transition
- ❖ X est un atome d'halogénure

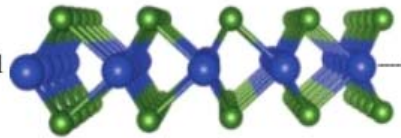
H																			He																														
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn																														
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts			Og																														
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																			

Figure I.13. Chalogénure sont représentés par les cases colorés en orange dans le tableau périodique et les autres case entièrement colores par différents couleurs sauf le gris et l'orange représentent les matériaux de transition [18]

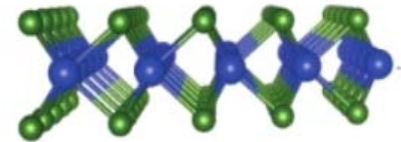
Comme tous les matériaux bidimensionnels, les TMD ont des liaisons covalentes très fortes qui lient les atomes M-X dans le monocouche et des liaisons faibles de type Van der Waals lient les monocouches entre elle.

vue transverse:

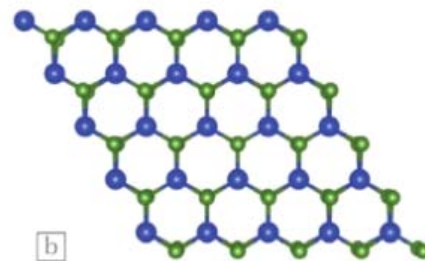
bicouche de TMD sont liee par les interactions de van der waal
le monocouche de TMD contient trois plans X-M-X



chalcogène-----
métal-----
chalcogène -----



Vue dessus de monocouche
un réseau atomique hexagonal



Chaque atome de métal de transition est relié
à six atomes de chalcogène.

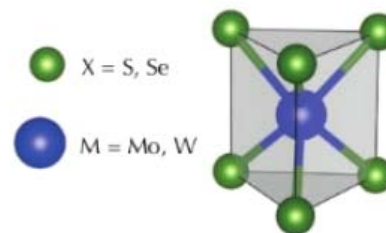


Figure I.14. La structure cristalline des TMDs [19]

Est-ce que c'est possible de doper un monocouche de TMD et de le rendre de type n ou p ?

On ne peut pas doper les matériaux bidimensionnels par le dopage de diffusion car ces matériaux ne possèdent pas le volume dans laquelle les impuretés se diffusent, même chose pour le dopage ionique car ce type de dopage est trop énergétique au lieu d'insérer des atomes ; il va nous créer des places vacantes et des défauts dans la structure cristalline. Malgré cela le dopage chimique est semblé une voie prometteuse.

I.3.3. Nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Le nitrure de bore est un matériau lamellaire, le monocouche de h-BN est constitué d'atomes de bore et d'azote répartis dans une structure hexagonale comme le graphène

La maille unitaire constitue d'un atome de bore et d'azote lient entre elle par une liaison covalente.

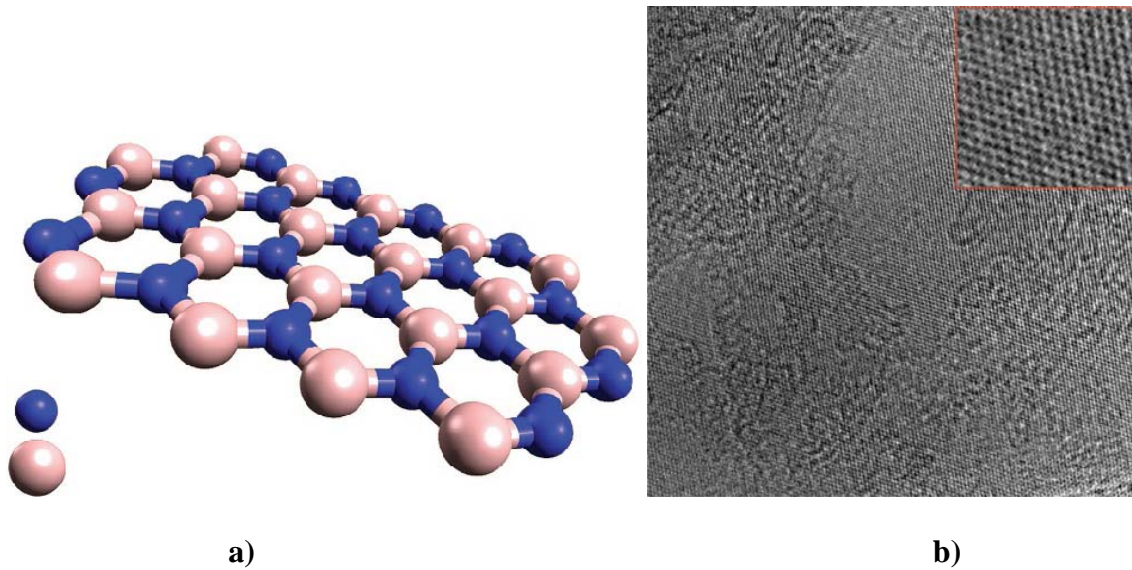


Figure I.15. a) Représentation schématique de la structure monocouche de nitrure de bore hexagonal b) image de monocouche de h-BN par TEM [20]

L'exfoliation mécanique d'une monocouche de *h-BN* est plus difficile que graphène car les forces de Van der Waal entre les monocouches de *h-BN* sont plus importantes que dans graphite.

La monocouche de *h-BN* manifeste des propriétés suivantes: piézoélectrique, isolant, rigide, conductivité thermique élevée, il manifeste une stabilité thermique.

Il est difficile d'identifier une monocouche de h-BN car elle est transparente et leur coefficient d'absorption est très faible.

Pour ces raison, les chercheurs ont développé une technique qui nous aide a isoler et identifier *h-BN* par la pointe de la microscope a force atomique AFM comme on peut le montrer dans la figure suivante.

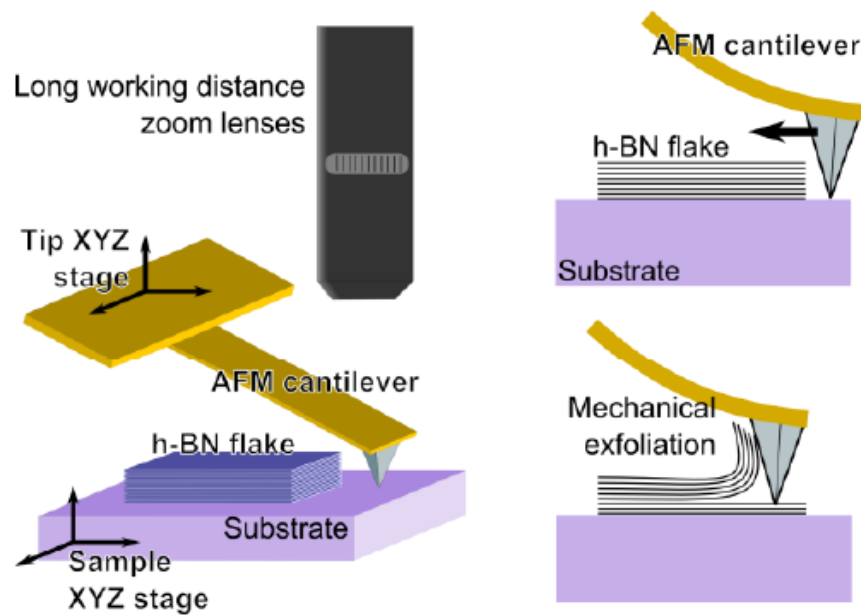


Figure I.16. Schéma explique le rôle de l'AFM qui sert à isoler une monocouche de h-BN [21]

I.4. Les applications :

Le domaine des matériaux bidimensionnels est un domaine de recherche récente mais il est très intéressant et la preuve réside dans le nombre des articles scientifiques qu'ont été publiés et des brevets qu'ont été déposés depuis l'année 2004 sur le graphène voir **Figure I.17** on mentionne ici que Le marché global de graphène a été estimé de 150 millions de dollars en 2020.

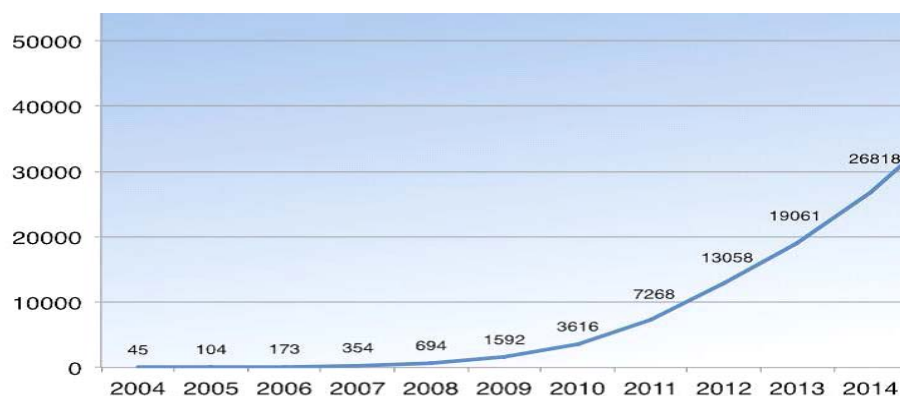


Figure I.17. Nombre des brevets sur le graphène qu'ont été déposés depuis l'année de son découverte jusqu'au 2014 [22].

Les chercheurs ont réussi d'intégrer les matériaux bidimensionnels dans les composants électronique comme : transistor, capteurs, photo détecteur, électrode....etc. On s'intéresse d'intégrer les matériaux bidimensionnels dans les applications technologiques car :

- ❖ les matériaux d'une épaisseur d'un atome possèdent des propriétés singulières et très attractives comme la mobilité de charges du graphène, ces propriétés sont très demandées.
- ❖ la géométrie et l'architecture des composants nanoélectronique sont basées essentiellement sur des structures planaires (empilement des plans comme le Millefeuille).

I.4.1. Transistor à effet de champs (GFET Field effet transistor) à la base de graphène

Si on fabrique un nano transistor *FET* et on intègre le graphène comme un canal

Figure 1.18, on aura des énormes avantages :

- ❖ le temps nécessaire pour traverser le canal est trop court de 0,1 picoseconde 10^{-12} s car les électrons circulent balistiquement sur des distances de l'ordre de 0,3 microns à température ambiante.
- ❖ La vitesse des électrons est grande, les électrons parcourent la même distance cent fois plus rapidement dans le graphène que dans le silicium et l'arséniure de gallium GaAs.

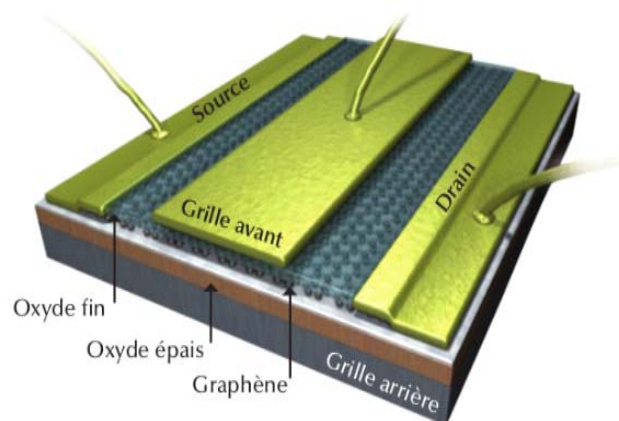


Figure I.18. Image d'une FET à la base de graphène [23]

On rappelle que la grille avant permet de contrôler le passage d'un courant électrique de la source vers le drain en mesurant systématiquement la conductivité électrique (la résistance) en fonction de la tension de grille avant V_g .

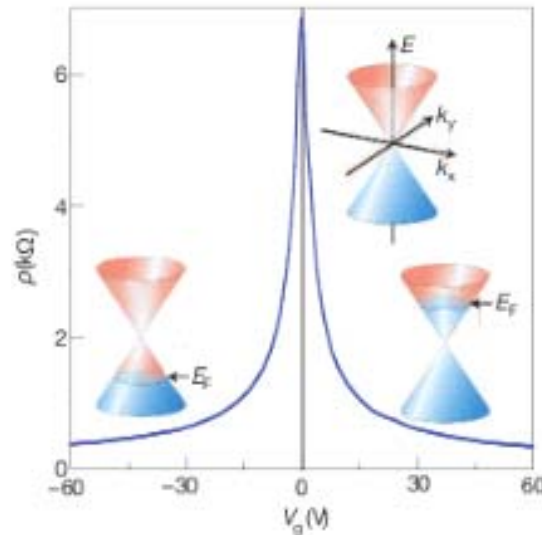


Figure I.19. La résistivité en fonction de la tension de grille V_g [24]

On sait à partir de la théorie semi-classique de transport des électrons que la conductivité électrique est proportionnelle avec la densité des porteurs de charge alors à partir de la courbe. On peut tirer les informations suivantes:

- Si on applique une tension de grille $V_g > 0$, l'énergie de Fermi de graphène se décale vers la bande du conduction et ça traduit comme un **dopage de type de n** donc on augmente la densité des porteurs de charge (des électrons) on augmente la conductivité.
- si on applique une tension de grille $V_g < 0$, l'énergie de Fermi de graphène se décale vers la bande de la valence et ça traduit comme un **dopage de type de p** donc on augmente la densité des porteurs de charge (trous) on augmente la conductivité.
- Si on met une tension de grille est nul $V_g = 0$; la conductivité du graphène est très faible mais elle ne s'annule jamais pour la raison suivante : **l'absence d'une bande interdite**.

Donc si on applique une tension grande de grille V_G on peut passer un courant électrique I_{on} de drain vers la source car le graphène est dopé par des électrons. Si le V_G est nul le courant I_{off} est très faible mais il ne s'annule pas.

Le graphène a un gap nul et il manifeste un rapport I_{on}/I_{off} trop faible par la raison qu'a été évoqué précédemment. Ce rapport est défavorable pour le fonctionnement d'un transistor.

I.4.2. Transistor a effet champ FET à la base d'une monocouche de MoS_2 :

Des travaux ont mené pour élaborer un transistor a effet champs avec l'intégration d'une monocouche de MoS_2 comme un canal, MoS_2 est un bon candidat pour ce type des applications car :

1. Il ne s'oxyde pas.
2. Il est un semi-conducteur de type n.
3. il possède une mobilité similaire au Silicium.
4. Il possède un excellent rapport de modulation $on/off \sim 10^8$.

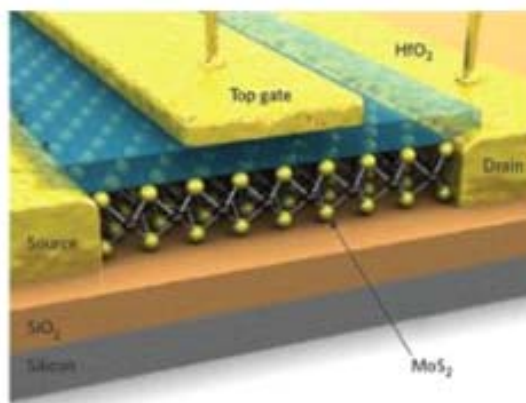


Figure I.20. Transistor FET à base de MoS_2 monocouche [25]

I.4.3. Les capteurs (sensor)

L'intégration du graphène dans les capteurs est une voie prometteuse car :

- Il possède des propriétés mécanique très demandés comme la rigidité et la flexibilité en plus il est transparent, c'est le matériau idéal pour ce type d'application.
- Le meilleur capteur trouvé dans le marché celui qui a un meilleur sensibilité, la meilleure Sensibilité est définie comme une petite variation de quantité physique qu'on souhaite à détecter provoquera un changement considérable du signal électrique ; alors le capteur à la base du graphène montre une sensibilité importante.

On peut aussi détecter des masses ou des molécules mécaniquement par un capteur nano-Électromécanique (NEM nanoelectro-mechanicalsensors) à la base du graphène, **Figure I.21** représente une nano résonateur mécanique (une structure mécanique qui vibre périodiquement et elle possède aussi une fréquence propre).

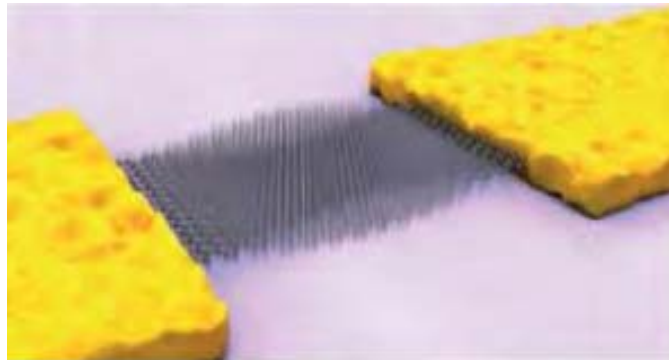


Figure I.22. Capteur nano-électromécanique contient d'un micro ruban du graphène qui connecte aux deux électrodes [26]

Si une molécule a été adsorbée sur le graphène, la masse et la fréquence propre de ce résonateur changent et par conséquent on aura un changement du signal électrique détecté.

I.4.4. Photo-détecteur :

Un photo-détecteur est un dispositif qui nous permet de transformer la lumière absorbé en un courant électrique, les photo-détecteurs sont intégrés dans plusieurs inventions comme télécommande, lecteur DVD.....Etc.

Le photo-détecteur à la base du graphène a été montré dans **Figure I.23**, la génération du phot courant par le graphène vient du phénomène de l'absorption des

photons (transition énergétique des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction) et la création des porteurs de charges (les électrons et les trous).

Le photo-détecteur à base de graphène travaille sur une large gamme de longueur d'onde car la relation de dispersion (E en fonction de k) est linéaire autour d'énergie de Fermi et la bande interdite est nulle, alors tous les photons qui ont des fréquences différentes peuvent générer des porteurs de charges, tandis que le photo-détecteur à base d'autres matériaux semi-conducteurs ; la fréquence des photons incidents doit être supérieure à E_g/h .

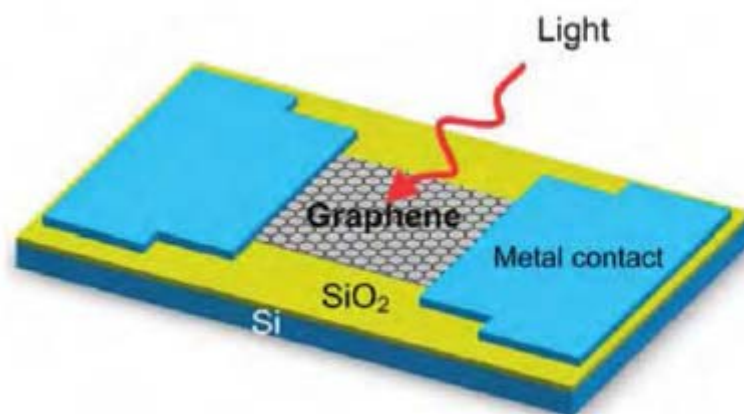


Figure I.24. Un photo-détecteur basé sur une architecture simple (métal- graphène - métal) [27]

L'intégration du graphène dans les photo-détecteurs est une voie prometteuse car : grâce à la géométrie plane de ce matériau ; l'intégration de ce matériau dans l'architecture de photo-détecteur est rendue facile et simple.

Le temps de réponse (la durée nécessaire pour générer un photo-courant) est liée à la mobilité, alors le graphène a une mobilité grande et ses électrons se déplacent avec une vitesse de Fermi V_f qui vaut 10^6 m/s, ce qui fait un temps de réponse très court.

Possibilité de détecter des ondes électromagnétiques ont des longueurs d'onde maximales grâce à l'absence d'une bande interdite dans ce matériau.

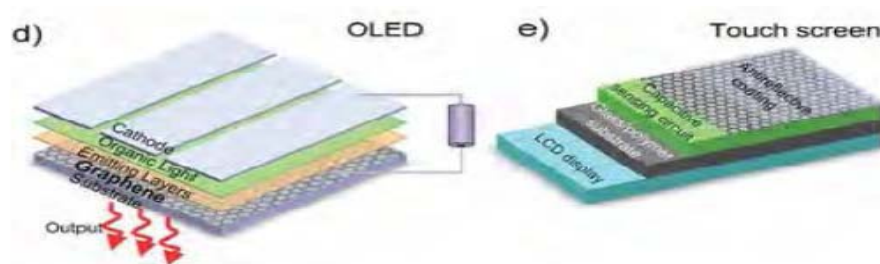
Le graphène est un matériau d'une épaisseur d'atome, il absorbe presque 2.3% de la lumière incidente, ce pourcentage est moins favorable pour les applications optoélectroniques, donc il est nécessaire d'améliorer leur absorption de lumière et

récemment les chercheurs ont réussi d'augmenter l'absorption par incorporation des nanoparticules avec le graphène dans le photo-détecteur [28].

a. Electrode transparent

Le graphène a été intégré comme un électrode car :

- il est stable chimiquement (inerte) et thermiquement.
- il est transparent et il possède une Conductivité électrique élevée.
- Il est flexible et dur plus fort que l'acier
- On peut faire facilement un contact ohmique car son travail de sortie est similaire de l'ITO.



a) b)

Figure I.25.a) Montre l'intégration du graphène comme une électrode transparent dans la diode électroluminescente organique OLED ; b) L'écran tactile n'est pas facilement cassable car elle est conçu à la base de graphène [29].

I.5. Hétérostructures de van der Waals

C'est un assemblage des monocouches des différents matériaux bidimensionnels, ces monocouches sont liées entre elles par des forces de type Van der Waals voir **Figure 1.24**

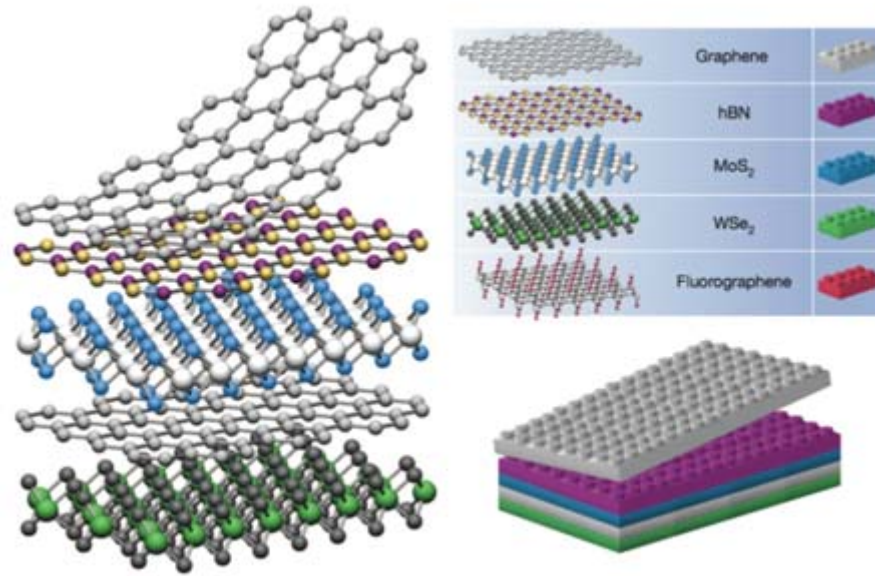


Figure I.26. Les hétérostructures de Van der Waals [30]

Récemment, la famille des matériaux 2d a été agrandie car des nouvelles matériaux bidimensionnels ont été isolés avec succès par des expérimentateurs, ce qui nous offre plusieurs choix d'empilement des monocouches.

Dans le but de créer des modifications sur les propriétés électroniques et de contrôler le E_g de ces matériaux, les expérimentateurs peuvent jouer sur :

- ❖ Le nombre des couches
- ❖ L'ordre et le type de monocouche
- ❖ L'orientation relative entre les monocouches

On mentionne ici que la compréhension du mécanisme de transfert des charges entre les monocouches est en cours d'investigation. Dans ce qui suit on cite quelques hétérostructures qui ont été fabriquées par les chercheurs.

I.5.1. Hétérostructure Graphène /h-BN:

Voici quelques raisons qui motivent les chercheurs d'encapsuler le graphène par *h-BN*

1. la mobilité de graphène change en fonction de la substrat sur laquelle a été encapsulé entre deux monocouches de *h-BN* est de l'ordre d'un **micromètre** à température ambiante [31] ce qui nous permet d'avoir des valeurs de la mobilité de graphène très élevées.

2. *h-BN* et le graphène possèdent les mêmes structures cristallines, on rappelle que la distance interatomique de h-BN $a_{B-N} = 2.5 \text{ \AA}$ et la distance interatomique entre deux atomes de carbone dans le graphène $a_{C-C} = 2.46 \text{ \AA}$.
3. h-BN est de nature isolante et inerte chimiquement il sert comme une couche protectrice qui réduit considérablement les facteurs extérieurs responsables des créations des defaults dans la structure cristalline du graphène (augmentation de la stabilité de graphène).
4. minimiser les interactions et la diffusion électrons-phonons ou électron- électron hors plan.

I.5.2. Hetrostructuregraphène/TMD :

Heterostructure de graphène/TMD ont des applications dans le nanoélectronique et optoélectronique car le TMD sont des monocouches semi-conductrices qui ont l'aptitude de générer des porteurs de charges à partir de lumière absorbée, ces porteurs peuvent transférer vers le graphène donc le graphène ici joue un rôle de l'électrode qui transporte les électrons balistiquement [32].

I.5.3. Hétérostructure TMD/TMD

Les chercheurs ont pu fabriquer de jonction p-n vertical par l'empilement d'une monocouche de TMD type n et d'une autre monocouche de TMD de type p et par cette architecture ils ont réussi de fabriquer des dispositifs optoélectroniques comme LED ou des cellules photovoltaïques [32].

I.6.Challenge actuel de la recherche dans le domaine des matériaux bidimensionnels :

Comme on a vu auparavant les dispositifs électroniques à la base du graphène et les autres matériaux bidimensionnels (nano transistor,...) ont été déjà fabriqués à l'échelle de laboratoire les chercheurs scientifiques envisagent de les commercialiser (passer à l'étape de la fabrication d'une seule nanotransistor vers des milliards nano transistors dans une puce à cette nécessité demande

- Une maîtrise et développement des nouvelles techniques de miniaturisation (lithographie)

- Rendre la fabrication de ce matériau accessible aux grandes échelles, moins coûteux avec qualité.

I.7. Conclusion :

Lorsqu'on réduit les dimensions des matériaux, on trouve toujours les mêmes propriétés qu'ont été déjà trouvées dans le volume et lorsqu'on réduit jusqu'on atteint les dimensions nanométriques, le matériau manifeste des propriétés surprenantes et inattendues.

L'astuce de scotch (exfoliation mécanique) nous ouvre une nouvelle voie dans le domaine de la physique de matériaux et une opportunité de découvrir des nouvelles familles de matériaux, ces matériaux bidimensionnels motivent les chercheurs du monde entier à explorer ses propriétés et les intégrer dans des produits nouvelles et innovantes.

Dans ce qui suit, on va explorer les outils théoriques (le modèle des liaisons fortes) et numériques (Pybinding), ces outils nous aident à comprendre les propriétés

Chapitre II

Modèle des liaisons fortes

II. Modèle de liaisons fortes.

II.1. Introduction :

Pour comprendre le comportement des électrons dans le solide, les physiciens ont proposés plusieurs modèles, ces modèles sont basées essentiellement sur des approximations et des simplifications de l'équation de Schrödinger comme le modèle de l'électron libre, ce modèle néglige toutes sortes des interactions et il prend en compte que l'énergie cinétique d'un électron, ce modèle manifeste des limites car il n'a pas réussi de nous expliquer la différence entre un métal et un isolant et pourquoi il y a des matériaux qui possèdent une gamme d'absorption de la lumière différentes et pourquoi d'autres matériaux ont différents couleurs c.à.d. ils émettent des photons avec des fréquences bien précis.

Il existe déjà d'autres modèles plus correctes comme le modèle de liaisons fortes, l'idée derrière ce modèle est la suivante : l'équation de Schrödinger dans le solide est une équation différentielle trop compliquée et on rappelle ici que la solution analytique exacte de ce problème n'est pas envisageable et parmi les moyens de le résoudre est de supposer que la solution peut s'écrire comme la combinaison linéaire des fonctions orthonormées qui appartiennent au espace de Hilbert.

Si on voulait avoir une solution plus précise et on fait une meilleur approximation de la solution exacte alors le choix le plus correctes de ces fonctions orthonormées sont des fonctions dites orbitales atomiques.

Le nom de ce modèle " les liaisons fortes" vient de le choix des orbitales atomiques qui sont des fonctions presque localises dans les centre des noyaux .

Si on voudrait trouver la relation de dispersion $E-k$ il faut mettre les approximations et les simplifications suivantes.

II.1.1. Des Simplifications au niveau de l'équation de Schrödinger

- on néglige les interactions coulombiennes entre les électrons et par conséquent il nous reste que le terme qui décrit les interactions entre l'électron et les noyaux.
- le solide est parfait c.à.d. les défauts sont inexistantes.
- le solide est un cristal c.à.d. il possède une périodicité et on peut le décrire par un réseau de Bravais et une base.

Conséquence de ces hypothèses

A partir des simplifications qu'ont été évoquées précédemment, on peut écrire le potentiel est comme une fonction $v(\vec{r})$ qui possède la même périodicité de réseau de Bravais c.à.d. le potentiel est identique sur tous les nœuds de réseau de Bravais

$$v(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r}) \quad \text{tel que } \vec{R} \text{ un vecteur du réseau de Bravais}$$

II.1.2. Des simplifications au niveau de la fonction d'onde

- la fonction d'onde va être construite comme une combinaison linéaire de toutes les orbitales atomiques trouvées dans le solide, cette idée est connue en chimie moléculaire sous le nom (*LCAO* : linéaires combinaisons of atomique orbitale).
- On réécrit la fonction d'onde pour qu'il soit que la condition de Bloch applicable, on rappelle que le théorème de Bloch dit que l'équation de Schrödinger avec un potentiel périodique n'accepte que des solutions qui vérifient la condition de Bloch
- On applique la condition périodique sur la fonction d'onde

II.1.3. Des simplifications au cours de la résolution de l'équation de

Schrödinger

Dans la suite de ce chapitre on va mettre la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger et au fur et à mesure on va découvrir les intégrales de transfert et on suppose que :

- les intégrales de transfert entre les orbitales atomiques sont importantes que pour les voisins proches.
- les valeurs exactes des intégrales de transfert ne sont pas fournies par ce modèle mais on peut les mesurer par d'autres méthodes (expérimentales ou théoriques) donc ce modèle est semi empirique.
- on suppose que les intégrales de recouvrement sont négligeables ce qui fait que les orbitales atomiques forment une base orthonormée.

Le modèle des liaisons fortes prédit de l'apparition de bandes d'énergies, ces bandes sont séparées par des gaps, Ce modèle nous permet d'expliquer la différence entre un isolant et un

métal, donc pour un isolant sa dernière bande est complètement remplie et pour un métal sa dernière bande est partiellement remplie

II.2. Les étapes à suivre pour appliquer le modèle des liaisons fortes :

- ❖ Décrire les électrons par des fonctions dites orbitales atomiques ensuite on écrit une fonction de Bloch normalisée pour chaque type d'orbitale atomique qui appartient à la cellule unité.

$$\phi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{\mathbf{I}}^{N'} \phi_{\mathbf{B}}(\vec{r} - \vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}}) e^{i\vec{k}\vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}}} \quad (II - 01)$$

Tel que $\vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}} = \vec{R}_{\mathbf{I}} + \vec{a}_{\mathbf{B}}$ vecteur de translation qui mène à l'orbitale atomique \mathbf{B} de la cellule unité indexée \mathbf{I} .

N' nombre des cellules unité.

$\phi_{\mathbf{B}}(\vec{r} - \vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}})$ Orbitale atomique est centrée à la fin de vecteur $\vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}}$

- ❖ construire une fonction d'onde qui décrit l'électron dans la structure cristalline à partir la combinaison linéaire des fonctions de Bloch de chaque type d'orbitale atomique connue dans la cellule unité.

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{B}=1}^m C_{\mathbf{k},\mathbf{j}} \phi_{\mathbf{k},\mathbf{B}}(\vec{r}) \quad (II - 02)$$

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{B}=1}^m C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \left(\frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{\mathbf{I}}^{N'} \phi_{\mathbf{B}}(\vec{r} - \vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}}) e^{i\vec{k}\vec{R}_{\mathbf{I},\mathbf{B}}} \right) \quad (II - 03)$$

m est le nombre des orbitales atomiques dans la cellule unité

La fonction d'onde de l'électron précédente satisfait la condition de Bloch :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad (II - 04)$$

En utilisant le formalisme de Dirac et l'équation de Schrödinger, on obtient

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}} | H | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (II - 05)$$

$$\sum_{\mathbf{B}, \mathbf{N}'}^m C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} C_{\mathbf{k},\mathbf{N}}^* \langle \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} | H | \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{B}}^m \sum_{\mathbf{N}'}^m C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} C_{\mathbf{k},\mathbf{N}}^* \langle \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} | \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \rangle \quad (II - 06)$$

On définit $H_{B,N}$ comme suit :

$$H_{B,N} = \langle \Phi_{k,N} | H | \Phi_{k,B} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I^{N'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{I,B} - \vec{R}_{j,N})} \int \vec{d}\vec{r} \varphi_{(\vec{r} - \vec{R}_{j,N})} H \varphi_{(\vec{r} - \vec{R}_{I,B})} \quad (II - 07)$$

L'intégrale de recouvrement entre deux orbitales est définie par :

$$S_{B,N} = \langle \Phi_{k,N} | \Phi_{k,B} \rangle = \frac{1}{N'} \sum_I^{N'} \sum_J^{N'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{I,B} - \vec{R}_{j,N})} \int \vec{d}\vec{r} \varphi_{(\vec{r} - \vec{R}_{j,N})} H \varphi_{(\vec{r} - \vec{R}_{I,B})} \quad (II - 08)$$

On réécrit l'équation (II - 06) comme suit :

$$\sum_B^m \sum_{N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^* H_{B,N} = E_k \sum_B^m \sum_{N'}^m S_{B,N} C_{k,B} C_{k,N}^* \quad (II - 09)$$

On trouve l'expression de l'énergie E_k

$$E_k = \frac{\sum_{B,N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^* H_{B,N}}{\sum_{B,N'}^m S_{B,N} C_{k,B} C_{k,N}^*} \quad (II - 10)$$

Il est difficile de calculer le spectre des énergies à partir l'expression précédente car les coefficients $C_{k,\alpha}$ sont inconnus le choix de coefficient $C_{k,B}$ qui mène d'une manière précise aux valeurs d'énergies E_k est conditionné par $\frac{\partial E_k}{\partial C_{k,N}^*} = 0$

$$\frac{\partial E_k}{\partial C_{k,N}^*} = \frac{\sum_{B,N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^* H_{B,N}}{\sum_{B,N'}^m S_{B,N} C_{k,B} C_{k,N}^*} - \left(\frac{\sum_{B,N'}^m S_{B,N} C_{k,B}}{\sum_{B,N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^*} \right) \sum_{B,N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^* H_{B,N} = 0 \quad (II - 11)$$

$$\frac{\partial E_k}{\partial C_{k,N}^*} = \frac{\sum_{B,N'}^m C_{k,B} H_{B,N}}{\sum_{B,N'}^m S_{B,N} C_{k,B} C_{k,N}^*} - \left(\frac{\sum_{B,N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^* H_{B,N}}{\sum_{B,N'}^m S_{B,N} C_{k,B} C_{k,N}^*} \right) \frac{\sum_{B,N'}^m S_{B,N} C_{k,B}}{\sum_{B,N'}^m C_{k,B} C_{k,N}^*} = 0 \quad (II - 12)$$

Ce qui nous conduit à l'expression suivante :

$$\sum_B^m C_{k,B} H_{B,N} - E_k \sum_B^m C_{k,B} S_{B,N} = 0 \quad (II - 13)$$

On peut réécrire l'expression précédente comme suit :

$$\sum_B^m (H_{B,N} - E_k S_{B,N}) C_{k,B} = 0 \quad (II - 14)$$

Si en faisant varier B et N on trouve un système d'équations, ce système on peut l'écrire sous forme matricielle.

$$\{[H] - E_k[S]\} \{C_{k,B}\} = 0 \quad (II - 15)$$

Tel que la matrice $[H]$ est une matrice hermitienne carrée d'une dimension ($m*m$)

Pour trouver la relation de dispersion (énergie en fonction de k) il faut imposer que le déterminant de la matrice précédente soit nul.

$$|[H] - E_k[S]| = 0 \quad (II - 16)$$

II.3. Modèle de liaisons fortes appliqué sur le Nitrure de bore :

II.3.1. Réseau directe :

Le nitrure de bore $h-BN$ a un réseau **hexagonal bidimensionnel** qui n'est pas un réseau de bravais, Pour appliquer le modèle de liaisons fortes il faut commencer par :

- la création d'un sous réseaux (une cellule unité) qui contient deux atomes de azote et bore.
- Les deux atomes de azote et bore sont indexés N et B et la position de $N(0,0)$ et $B(0, -a_{B,N})$ Sachant que la distance interatomique est $a_{N-B} = 1.42 \text{Å}$
- en copiant la cellule unité sur tous les nœuds de réseau de bravais triangulaire

bidimensionnel

- on peut accéder à n'importe quel nœud dans ce réseau par le vecteur de translation

$$\vec{R}_I = n_{1,I} \vec{a}_1 + n_{2,I} \vec{a}_2 \quad (II - 17)$$

Tel que n_1 et n_2 sont des nombres entiers et \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs de base

$$\vec{a}_1 = a_{BN} \sqrt{3} \vec{i} \quad (II - 18)$$

$$\vec{a}_2 = a_{BN} \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{3}{2} a_{BN} \vec{j} \quad (II - 19)$$

L'angle entre ces deux vecteurs de base est 60° et la constante de réseau vaut 2.45Å

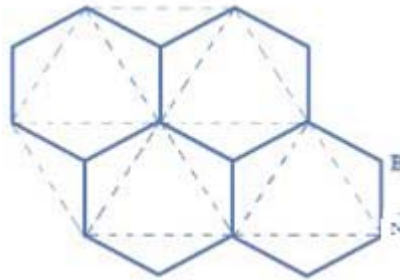


Figure II.1. Un réseau hexagonal = un réseau bravais triangulaire + une cellule unité sur chaque nœud.

II.3.2. Réseau réciproque du Nitrure de bore :

La réseau réciproque a été généré par les deux vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2

et ils sont déduite par $\vec{b}_i \vec{a}_j = \delta_{i,j}$ (II – 20)

Alors on aura : $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_{BN}} \vec{i} + \frac{2\pi}{3a_{BN}} \vec{j}$ et $\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3a_{BN}} \vec{j}$ (II – 21)

Le réseau réciproque est également réseau bravais bidimensionnel triangulaire car l'angle entre les deux vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 vaut 120° . La construction de la première zone de Brillouin a été décrite en détail par H.T [33] :

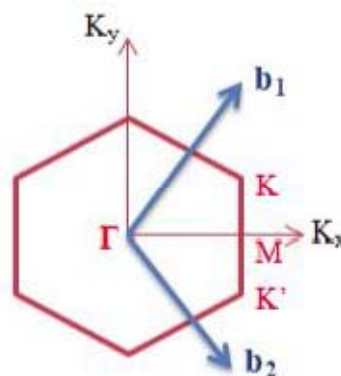


Figure II.2. Représentation de la première zone de Brillouin.

Alors pour le nitrure de bore, **BZI** prend aussi une forme hexagonale, les six sommets de cet hexagone sont appelés les points de Dirac **K**

On peut définir deux autres points comme le centre de **BZI** le point $\Gamma(0,0)$ et le point $M(0, 2\pi/3a_{B-N})$

II.3.3. Fonction d'onde d'électron dans le monocouche de Nitrure de bore

hexagonale :

On construit une fonction de Bloch pour l'orbitale atomique $2p_z$ de l'atome de bore indexée B et pour l'orbitale atomique $2p_z$ de l'atome de azote indexée N .

$$|\Phi_{k,B}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I^{N'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{I,B}} |\Phi_{I,B}\rangle \quad (II - 22)$$

$$|\Phi_{k,N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I^{N'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{I,N}} |\Phi_{I,N}\rangle \quad (II - 23)$$

N' nombre des cellules unités.

$\vec{R}_{I,B}$ Vecteur de translation dans le réseau triangulaire qui mène à l'atome de bore B de la cellule unité indexée I .

$\vec{R}_{I,N}$ Vecteur de translation dans le réseau triangulaire qui mène à l'atome d'azote N de la cellule unité indexée I .

$|\Phi_{I,B}\rangle$ fonction qui représente l'orbitale atomique $2p_z$ et elle est centrée à la fin de vecteur $\vec{R}_{I,B}$

$|\Phi_{I,N}\rangle$ fonction qui représente l'orbitale atomique $2p_z$ et elle est centrée à la fin de vecteur $\vec{R}_{I,N}$

La fonction d'onde d'électron dans le monocouche de Nitrure de bore hexagonale est la combinaison linéaire de deux fonctions de Bloch de l'atome de l'Azote et Bore indexée B et N .

$$|\Psi_k\rangle = C_{k,B} |\Phi_{k,B}\rangle + C_{k,N} |\Phi_{k,N}\rangle \quad (II - 24)$$

II.3.4. Les éléments de la matrice Hamiltonien:

En utilisant l'expression éq (14) et on met $\beta=B$ et on fait la somme sur α , on trouve :

$$\sum_B (H_{B,N} - E_k S_{B,N}) C_{k,B} = (H_{B,B} - E_k S_{B,B}) C_{k,B} + (H_{B,N} - E_k S_{N,A}) C_{k,N} \quad (II - 25)$$

$$\begin{aligned} C_{k,B} \langle \Phi_{k,B} | H | \Phi_{k,B} \rangle + C_{k,N} \langle \Phi_{k,N} | H | \Phi_{k,N} \rangle \\ = E_k (\langle \Phi_{k,B} | \Phi_{k,B} \rangle C_{k,B} + \langle \Phi_{k,N} | \Phi_{k,N} \rangle C_{k,N}) \end{aligned} \quad (II - 26)$$

On met $\beta=N$ dans l'équation (14) et on fait la somme sur α on aura :

$$\sum_{\mathbf{B}} (H_{\mathbf{B},\mathbf{N}} - E_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{B},\mathbf{N}}) C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} = 0 \quad (II - 27)$$

Ensuite, on trouve :

$$(H_{\mathbf{N},\mathbf{N}} - E_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{N},\mathbf{N}}) C_{\mathbf{k},\mathbf{N}} + (H_{\mathbf{B},\mathbf{N}} - E_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{B},\mathbf{N}}) C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} = 0 \quad (II - 28)$$

$$\langle \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} | H | \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} \rangle + C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \langle \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} | H | \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \rangle E_{\mathbf{k}} (C_{\mathbf{k},\mathbf{N}} \langle \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} | \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} \rangle + C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \langle \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{N}} | \Phi_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \rangle) \quad (II - 29)$$

On peut réécrire les deux équations (II - 26, II - 29) sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{NN}} & H_{\mathbf{BN}} \\ H_{\mathbf{NB}} & H_{\mathbf{BB}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \\ C_{\mathbf{k},\mathbf{N}} \end{pmatrix} - E_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} S_{\mathbf{BB}} & S_{\mathbf{BN}} \\ S_{\mathbf{NB}} & S_{\mathbf{NN}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k},\mathbf{B}} \\ C_{\mathbf{k},\mathbf{N}} \end{pmatrix} = 0 \quad (II - 30)$$

Tel que la matrice Hamiltonien

$$H(k) = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{NN}} & H_{\mathbf{BN}} \\ H_{\mathbf{NB}} & H_{\mathbf{BB}} \end{pmatrix} \quad (II - 31)$$

Pour trouver la relation de dispersion, il faut commencer par calculer les éléments matriciels de (II - 31).

- **Pour $H_{\mathbf{BB}}$**

$$H_{\mathbf{BB}} = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{\mathbf{I},\mathbf{J}}^{N'} \langle \varphi(\vec{r} - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{J},\mathbf{B}}) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{I},\mathbf{B}}) \rangle e^{i(\vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{I},\mathbf{B}} - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{J},\mathbf{B}}) \cdot \vec{\mathbf{k}}} = E_{\mathbf{B}} \quad (II - 32)$$

Tel que $E_{\mathbf{B}}$ est l'énergie d'un électron qui occupe l'orbitale atomique $2p_z$ dans l'atome de bore

- **Pour $H_{\mathbf{NN}}$**

$$H_{\mathbf{NN}} = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{\mathbf{I}}^{N'} \sum_{\mathbf{J}}^{N'} \langle \varphi(\vec{r} - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{J},\mathbf{N}}) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{I},\mathbf{N}}) \rangle e^{i(\vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{I},\mathbf{N}} - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{J},\mathbf{N}}) \cdot \vec{\mathbf{k}}} = E_{\mathbf{N}} \quad (II - 33)$$

Tel que $E_{\mathbf{N}}$ est l'énergie d'un électron qui occupe l'orbitale atomique $2p_z$ dans l'atome de l'azote.

- **Pour $H_{\mathbf{BN}}$**

Cet élément de matrice non-diagonal est donné par l'expression suivante :

$$H_{BN} = \langle \Phi_{k,B} | H | \Phi_{k,N} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I \sum_{I'} \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{I,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{I',N}) \rangle e^{i(\vec{R}_{I,B} - \vec{R}_{I',N})\vec{k}} \quad (II - 34)$$

Pour simplifier H_{BN} abord il faut :

1. choisir une cellule unité quelconque et déterminer les atomes de premiers voisins proches de l'atome N géométriquement.

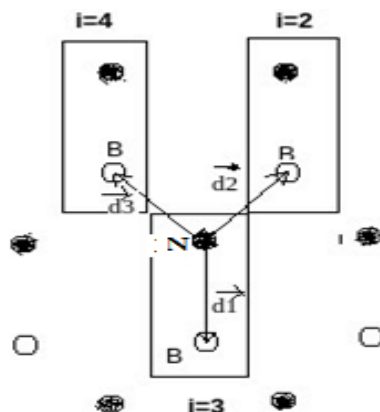


Figure II.3. Les atomes de voisins proches de l'atome B

On prend par exemple la cellule unité indexée

$I=3$ les cellules de voisins proches sont indexée

$$j=2,4$$

2. trouver les vecteurs qui mènent aux atomes premiers voisins de l'atome de bore

$$\vec{R}_{3,N} - \vec{R}_{3,B} = \vec{d}_1 = a_{BN}\vec{i}, \vec{R}_{2,N} - \vec{R}_{3,B} = \vec{d}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{BN}\vec{i} - \frac{a_{BN}}{2}\vec{j};$$

$$\vec{R}_{4,N} - \vec{R}_{3,B} = \vec{d}_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} a_{BN}\vec{i} - \frac{a_{BN}}{2}\vec{j}$$

3. Faire des approximations suivantes

Toutes les intégrales suivantes $\langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{I,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{I',N}) \rangle$ sont négligeables sauf les et (éléments suivants :

$$\langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{3,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{3,N}) \rangle e^{i\vec{d}_1\vec{k}}, \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{3,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{2,N}) \rangle e^{i\vec{d}_2\vec{k}}$$

$$, \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{3,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{4,N}) \rangle e^{i\vec{d}_3\vec{k}}$$

Par raison de la symétrie, les intégrales suivants sont égaux :

$$t = \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{3,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{3,N}) \rangle = \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{3,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{2,N}) \rangle = \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{3,B}) | H | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{4,N}) \rangle \quad (II - 35)$$

t est définie comme l'**intégrale de transfert** d'un électron entre l'orbitale de première voisin proche.

$$\text{Enfin, l'expression } H_{NB} \text{ a été simplifiée } H_{BN} = f(k_x, k_y) \quad (II - 36)$$

$$\text{Tel que } f(k_x, k_y) = e^{i\vec{d}_1 \vec{k}} + e^{i\vec{d}_2 \vec{k}} + e^{i\vec{d}_3 \vec{k}}$$

- **Pour H_{NB}**

La simplification de H_{NB} a été faite par les mêmes étapes précédentes sauf dans ce cas on détermine les atomes de voisins proches de l'atome N .

$$H_{BN} = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I^{N'} \sum_J^{N'} \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_{J,B}) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_{I,N}) \rangle e^{i(\vec{R}_{I,N} - \vec{R}_{J,B}) \vec{k}} = t f^*(\vec{k}) \quad (II - 38)$$

Il est facile de montrer que la matrice Hamiltonien est hermitienne car l'élément non-diagonal H_{NB} est égale H_{BN}^*

II.3.5. Remarques importantes

Pour la raison de simplification des calculs numériques, on va prendre par considération les remarques suivantes :

1. la méthode des liaisons fortes est semi-empirique car elle ne fournit pas la valeur exacte de l'intégrale de transfert (hopping intégral) t mais on peut la déterminer à l'aide d'autres méthodes théoriques ou par comparaison avec des résultats expérimentaux.

La valeur de t (de premiers voisins proches) pour le Nitrure de bore a été trouvée, elle est égale -2.85eV

2. dans le cas de nitrure de bore, l'intégrale de recouvrement entre deux différentes orbitales atomiques a une valeur très petite donc on peut la négliger et c'est pourquoi on considère les orbitales atomiques comme des fonctions orthonormées.

$$\langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{J,B}) | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{I,B}) \rangle = \delta_{I,j} \quad (II - 39)$$

- Pour les éléments S_{BB} et S_{NN}

On déduit que les valeurs des éléments diagonaux comme suit [II – 34].

$$S_{BB} = \langle \varphi_{k,B} | \varphi_{k,B} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I \sum_J \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{J,B}) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{I,B}) \rangle e^{i(\vec{R}_{I,B} - \vec{R}_{J,B})\vec{k}} = 1 \quad (II - 40)$$

$$S_{NN} = \langle \varphi_{k,N} | \varphi_{k,N} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I \sum_J \langle \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{J,N}) | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{I,N}) \rangle e^{i(\vec{R}_{I,N} - \vec{R}_{J,N})\vec{k}} = 1 \quad (II - 41)$$

- Pour les éléments S_{BN} et S_{NB}

Si on prend par considération la remarque 3 et l'eq (II – 39), ces éléments non-diagonaux sont nuls.

$$S_{BN} = \langle \varphi_{k,N} | \varphi_{k,B} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I \sum_J \langle \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{J,N}) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{I,B}) \rangle e^{i(\vec{R}_{I,N} - \vec{R}_{J,B})\vec{k}} = 0 \quad (II - 42)$$

$$S_{NB} = \langle \varphi_{k,B} | \varphi_{k,N} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_I \sum_J \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_{J,B}) | \varphi_N(\vec{r} - \vec{R}_{I,N}) \rangle e^{i(\vec{R}_{I,B} - \vec{R}_{J,N})\vec{k}} = 0 \dots \quad (II - 43)$$

II.3.6. La relation de dispersion (E-k) :

Nous réécrivons la matrice Hamiltonien (II – 31) comme suit :

$$H(k) = \begin{pmatrix} E_N & tf(k_x, k_y) \\ tf^*(k_x, k_y) & E_B \end{pmatrix} \quad (II - 44)$$

On impose que le déterminant de ((II – 44)) ait une valeur nulle, on obtient la relation de dispersion pour monocouche de Nitrure de bore hexagonale comme suit :

$$E(k_x, k_y) = \frac{E_N + E_B}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_N + E_B}{2}\right)^2 - t^2 f(k_x, k_y) f^*(k_x, k_y)} \quad (II - 45)$$

II.4 Structure de bande électronique de monocouche de nitrure de bore hexagonale :

Les valeurs qu'il faut déclarer dans le code :

- La distance entre l'atome de l'azote et l'atome de Bore $a_{NB}=0.1446$ nm
- l'énergie de l'électron dans l'orbitale $2p_z$ de l'atome de Bore est 3.34eV
- l'énergie de l'électron dans l'orbitale $2p_z$ de l'atome de l'azote est -1.4eV [34]
- l'intégral de transfert entre l'atome de l'azote et l'atome de de bore est -2.85 eV

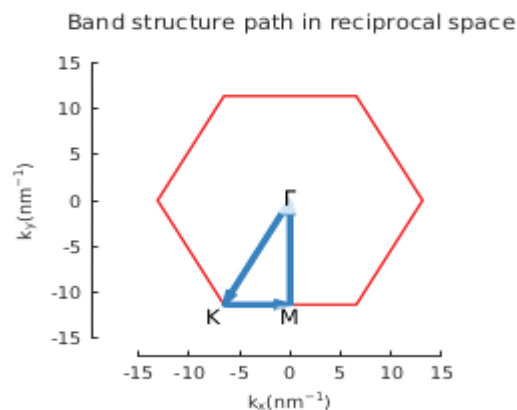


Figure II.4. Trajectoire à suivre dans la première zone de Brillouin.

La valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction (II – 45) s'annulent au point K qui situe au sommet $Bz1$ ce qui confirme par la **Figure (I_5)** suivante ;

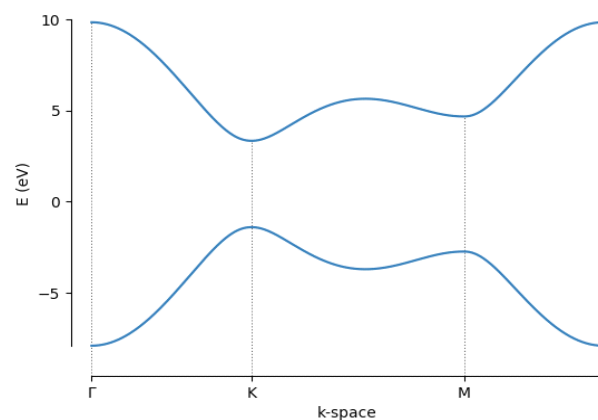


Figure II.5. Structure de bande d'une monocouche de nitrure de bore h-BN.

∴

La bande montre que h-BN a un gap direct et elle vaut 5.9 eV.

II.5. Conclusion :

A partir de l'application de modèle des liaisons fortes pour les premiers voisins proches, on a réussi de prouver que le matériau bidimensionnel *h-BN* est un matériau de nature isolante, ce qui implique que ces nanostructures sont aussi de nature isolante.

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion :

III.1. Introduction :

On a toujours besoin de mathématique pour prédire un comportement d'un système physique ou le décrire par une relation analytique, comme on a vu auparavant lorsqu'on a trouvé la relation de dispersion éq(II – 45) pour un système des dimensions grandes.

Le théorème de Bloch s'applique que lorsque on a la symétrie et la périodicité dans notre système, donc la relation de dispersion n'est pas toujours correcte pour le cas d'un système contient des défauts ou sous forme d'une nanostructure, afin de résoudre ce type de problème le développement des méthodes numériques est indispensable et on mentionne ici que le Pybinding est parmi les programmes qui existent déjà pour traiter ces types des systèmes.

III.2. Présentation Pybinding :

Pybinding est un package scientifique de langage de programmation Python, ce package est disponible comme code libre (open source), ce code a été conçu par Molde van durant sa thèse [34]. L'implémentation de ce code est facile malgré cela il demande des connaissances préalables sur la programmation orienté objet et le modèle des liaisons fortes. Par ce code, on peut générer à partir de la géométrie de la nanostructure déclarée.

- les éléments de matrice Hamiltonien H_{ij} (il prend par considération que les premiers voisins proches).
- les valeurs propres (les énergies) et les vecteurs propres (les coefficients) de la matrice construite.

Ce code nous peut calculer la densité des états à partir de la relation suivante :

$$\text{DOS} (E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \sum_i e^{-\frac{(E_i-E)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{III} - 1)$$

III.3. Graphène :

III.3.1. Structure des bandes électroniques :

Si applique le modèle des liaisons fortes sur le graphène et on prend en compte que deux atomes de carbone dans la cellule unité chaque atome contient un orbitale atomique p_{2z} on aura la relation de dispersion E-k suivante :

$$E(k_x, k_y) = \mp t \sqrt{1 + 4 \cos(k_x a_{cc} \frac{\sqrt{3}}{2}) \cos(\frac{3}{2} k_y a_{cc}) + 4 \cos^2(k_x a_{cc} \frac{\sqrt{3}}{2})} \quad (III - 2)$$

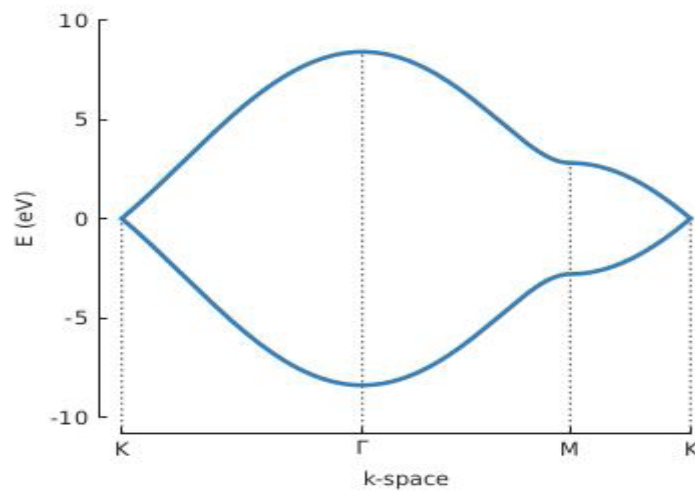


Figure III.1. Structure des bandes électroniques du graphène

À partir le graphe précédant, on tire les informations suivantes :

- les deux bandes ne sont pas séparées mais se touchent au point K .
- L'absence de la bande interdite.
- la relation E-k est linéaire au voisinage de point K .

La vitesse des électrons qui possèdent des énergies proches d'énergie de Fermi a été calculée et il est 300 fois inférieur de la vitesse de la lumière et sa valeur numérique vaut 10^6 m/s [35].

Cette valeur de vitesse est la plus grande vitesse connue, ce qui explique les valeurs importantes de la conductivité du graphène.

III.3.2 Le graphène est-il un semi-conducteur ou un métal ?

Le graphène comporte comme un semi-conducteur car leur densité d'états au niveau de Fermi a été trouvée nulle et il comporte comme un métal car la $B.V$ et $B.C$ se touchent aussi au niveau de Fermi, donc on peut classer le graphène comme un semi-métal.

III.3.3. Nanostructure de graphène :

Si on découpe la feuille de graphène dans différentes directions ; on peut trouver deux types de bords : zigzag et armchair

Dans ce qui suit, on va investiguer sur les nano ruban de bord de type zigzag .

III.3.3.1. Nanoruban de type zigzag :

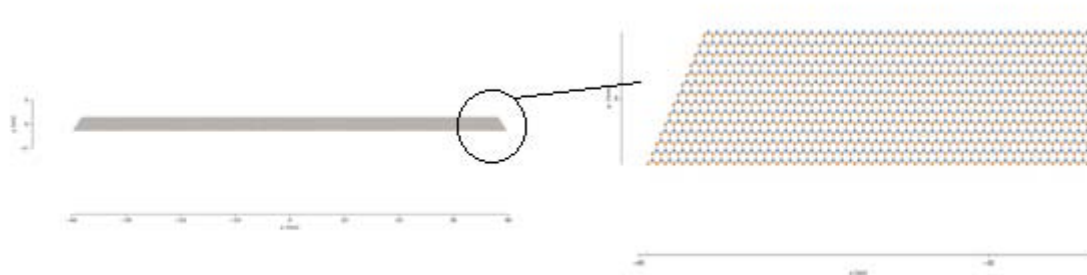


Figure III.2. Nanoruban avec des bords de type zigzag

Le spectre des énergies pour un nanoruban de bord de type zigzag montre une nature métallique avec la présence de la dégénérescence des énergies au niveau de Fermi.

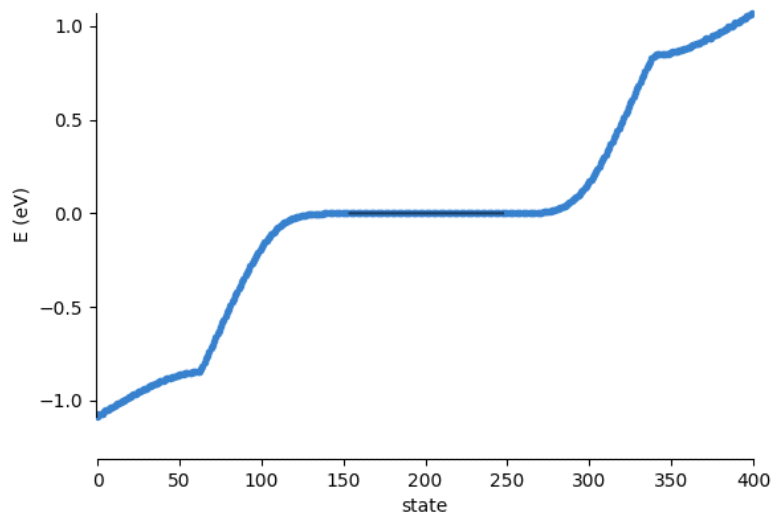


Figure 3.III.Spectre des énergies de nanoruban de graphène de bord type zigzag.

Pour les spectres des énergies de nanostructures précédentes, on observe clairement qu'il y a une formation de deux bandes ; une bande de conduction et une bande de valence qui sont symétriques l'une à l'autre par rapport un axe qui représente le niveau d'énergie de Fermi.

L'énergie de Fermi est définie comme le dernier niveau énergétique occupé par les électrons à $T=0k$, on mentionne aussi que l'énergie de Fermi a été prise comme l'origine des énergies $E_F = 0 \text{ eV}$

La densité des états montre un pic au niveau de Fermi, ce qui nous indique qu'il existe des électrons nombreux qui peuvent contribuer à la conduction électrique.

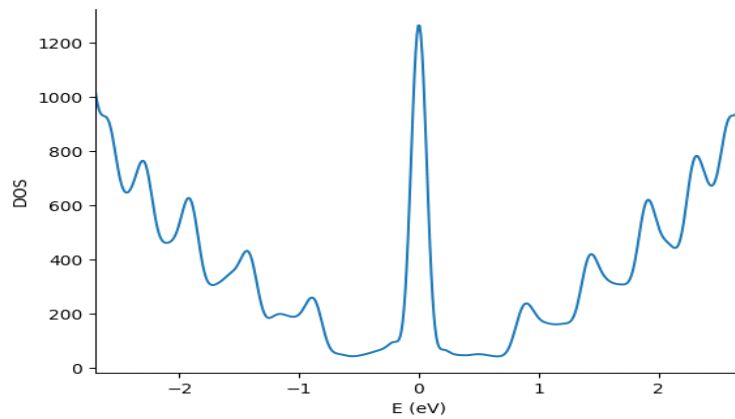


Figure III.3. La densité des états pour le nano ruban de bords de type zigzag.

III.3.3.2. Nanoruban de type armchair :

Dans ce qui suit, on va investiguer sur les nano ruban de bord de type Armchair.

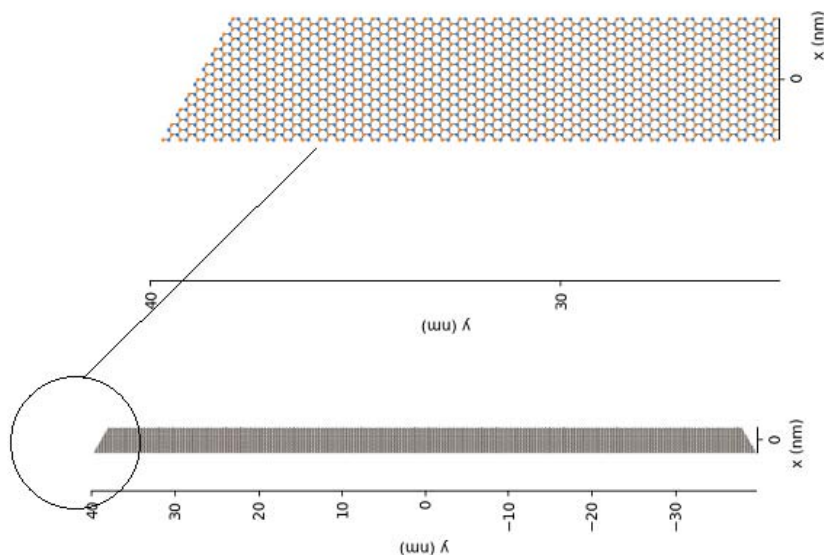


Figure III.4. Nanoruban des bords de type Armchair .

La taille de la matrice construite par le code varie en fonction le nombre des atomes trouvés dans la nanostructure déclaré, si on déclare une nanostructure d'une taille grande, l'ordinateur va prendre un temps d'exécution considérable pour diagonaliser la matrice.

Afin qu'on puisse visualiser la bande interdite, on représente que les énergies proches d'énergie de Fermi le spectre des énergies pour un nanoruban de bord de type zigzag montre une nature semi-conductrice car il possède une gap.

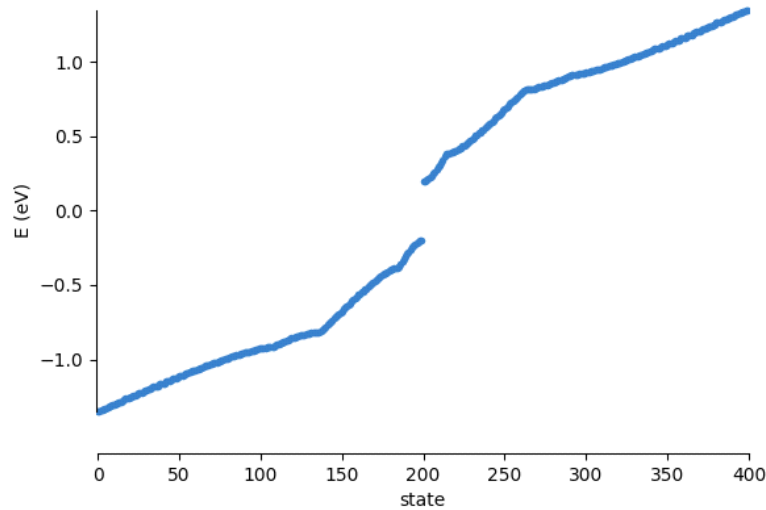


Figure III.5. Spectre des énergies de nanoruban de graphène de type Armchair

La densité des états est nul au niveau de Fermi ce qui confirme la nature semi-conductrice de ce type de nano ruban.

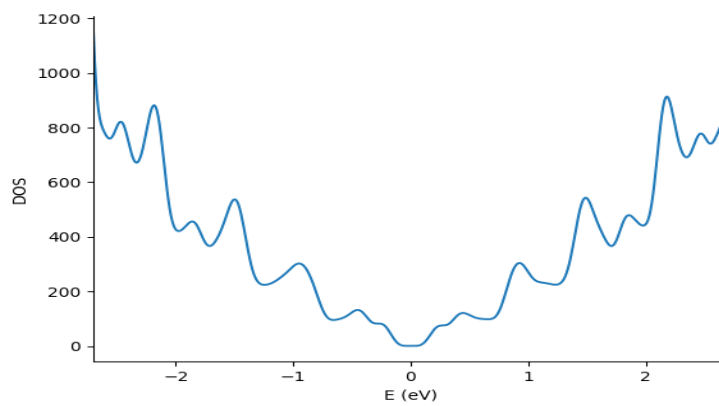


Figure III.6.a la densité des états de nanoruban de graphène de bord de type Armchair.

Pour certain applications dans le nanoélectronique on a besoin des semi-conducteurs comme on a vu dans le chapitre 1 que le graphène a cette intègre comme un canal dans le nanotransistor mais il manifeste une rapport I_{on}/I_{off} très faible car le I_{off} ne s'annule pas car le graphène ne possède pas un gap donc par nanostructurer le graphène sous forme d'un ruban de bord de type Armchair on peut le rendre un semi-conducteur.

III.4. Chalcogénures de métaux de transition TMDs :

III.4.1. La structure des bandes électroniques :

le modèle des liaisons fortes a été appliqué sur les matériaux MX_2 comme MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 [36], On mentionne ici que le nombre totale des orbitales atomiques dans la cellule unité est 11 orbitales, ces 11 orbitales viennent de l'atome de métal et deux atomes de chalcogène

Les auteurs ont pris que trois orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} de l'atome de métal car la contribution des autres orbitales atomiques dans la conduction électrique est négligeable.

La fonction de Bloch de l'électron dans le cristal a été construite par la sommation des fonctions de Bloch des orbitales atomiques suivantes d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}

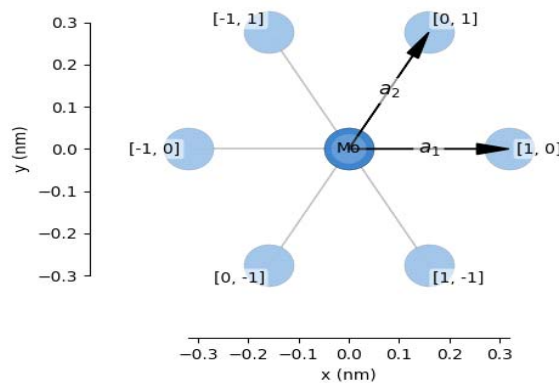


Figure III.7. Unité de cellule et les premiers voisins proches.

Les auteurs ont réussi d'extraire les valeurs des intégrales de transfert par comparaison TB avec DFT , ces valeurs sont nécessaires pour déclarer et construire la matrice hamiltonienne par Pybinding.

Tableau III.1. Les valeurs de transfert des matériaux TMDs

	a (Å)	z_{X-X} (Å)	ϵ_1	ϵ_2	t_0	t_1	t_2	t_{11}	t_{12}
	GGA								
MoS ₂	3.190	3.130	1.046	2.104	-0.184	0.401	0.507	0.218	0.338
WS ₂	3.191	3.144	1.130	2.275	-0.206	0.567	0.536	0.286	0.384
MoSe ₂	3.326	3.345	0.919	2.065	-0.188	0.317	0.456	0.211	0.290
WSe ₂	3.325	3.363	0.943	2.179	-0.207	0.457	0.486	0.263	0.329
MoTe ₂	3.557	3.620	0.605	1.972	-0.169	0.228	0.390	0.207	0.239
WTe ₂	3.560	3.632	0.606	2.102	-0.175	0.342	0.410	0.233	0.270

La première zone de Brillouin qu'a été trouvée est sous forme d'un hexagone figure 3.9.b, sur ZBI on peut déterminer le trajectoire (Γ -K-M- Γ) qui nous aide de tracer E - k de MoS₂.

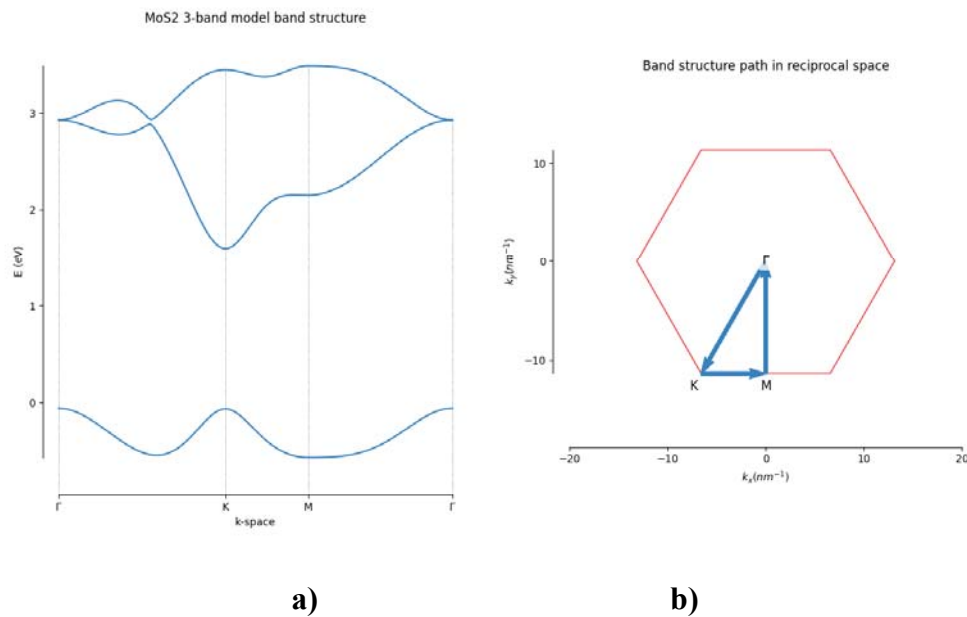


Figure III.8. a) structure des bandes électroniques de MoS₂, b) trajectoire à suivre dans la ZB1.

A partir de E - k de MoS₂ on déduit que

- Le E_g de MoS₂ est de 1.79 eV ce qui rend le MoS₂ un semi-conducteur.

- La bande interdite est directe au point K donc la plupart de la transition électronique

et l'absorption de la lumière se font au voisinage de point K .

Les structures des bandes des énergies des chalogénures MX_2 sous forme monocouche montre une nature semi conductrice de gap directe les structures des bandes de MoS_2 dans son état massive ou bicouche montre une nature semi conductrice de gap indirect. On observe aussi le décalage de la bande de la conduction vers le haut lorsqu'on diminue l'épaisseur de ce matériau.

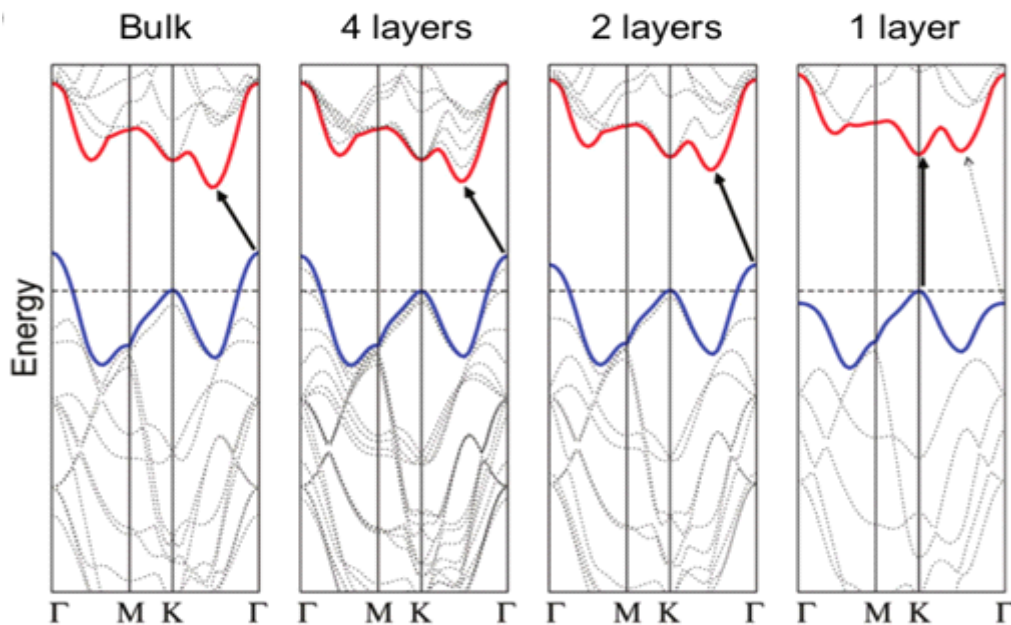


Figure III.9. Structure des bandes électroniques pour le volume et pour le monocouche bicouche et 4 couches de MoS₂ [37]

Les électrons en volume ont trois degrés de liberté. Si on réduit l'épaisseur on confine les électrons dans une structure bidimensionnelle et forcément on va réduire leurs degrés de liberté. Cette réduction a une influence remarquable sur les énergies des électrons et elle définit la cause principale de la transition de gap indirect vers un gap direct.

III.4.2. La nanostructure des TMDs :

Dans le but de comprendre les propriétés électroniques des nanostructures des TMDs, on représente ici les spectres des énergies et les densités des états qui ont été calculés

numériquement à partir de l'application de modèle des liaisons fortes sur les nanostructures de $MoSe_2$; $MoTe_2$; WSe_2 .

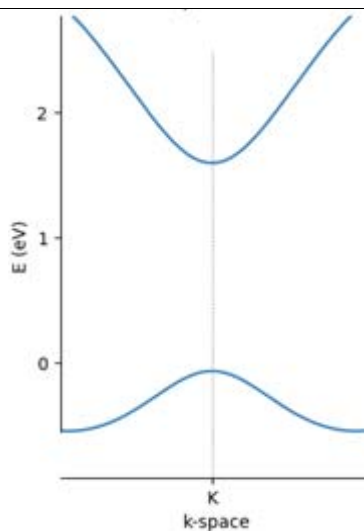


Figure III.10. *B.cetB.vau* niveau de point K pour une monocouche de $MoSe_2$.

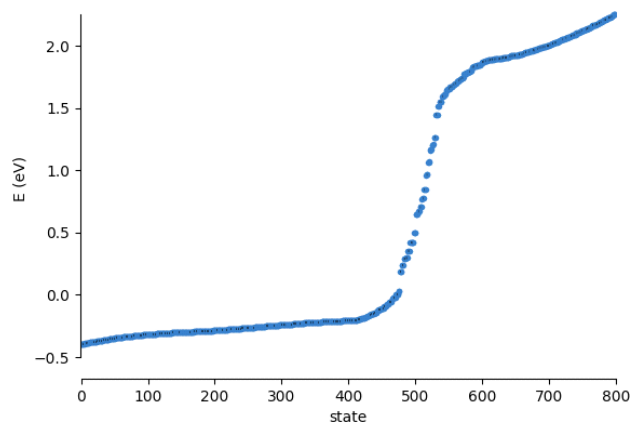


Figure III.11. Nanostructure de $MoSe_2$ de forme d'un cercle de rayon 4nm.

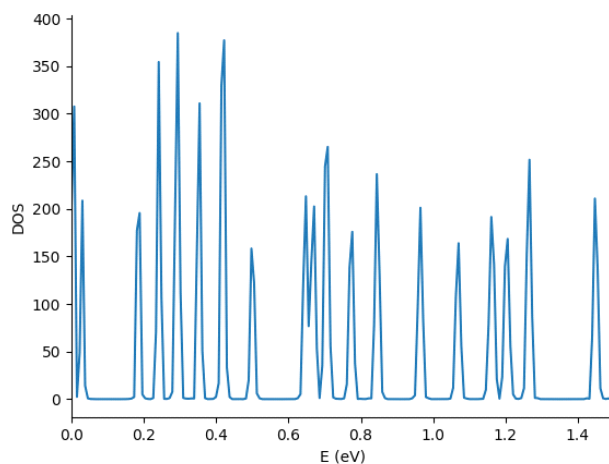


Figure III.12. La densité des états au niveau de Fermi d'une nanostructure de $MoSe_2$ de forme d'un cercle et de rayon 4 nm.

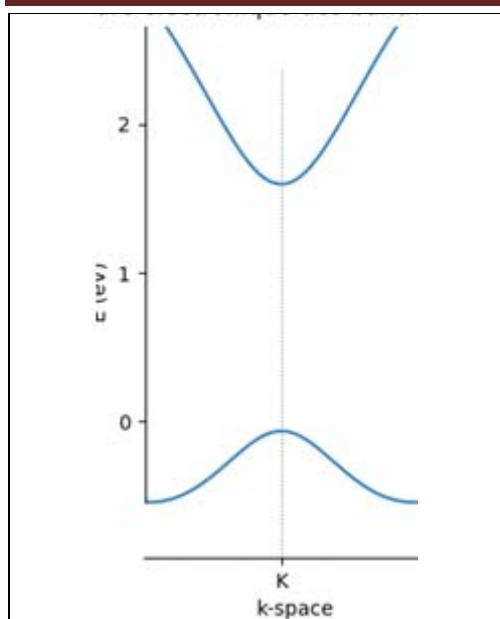


Figure III.13. B.c et B.v au niveau de point K pour un monocouche de MoTe₂

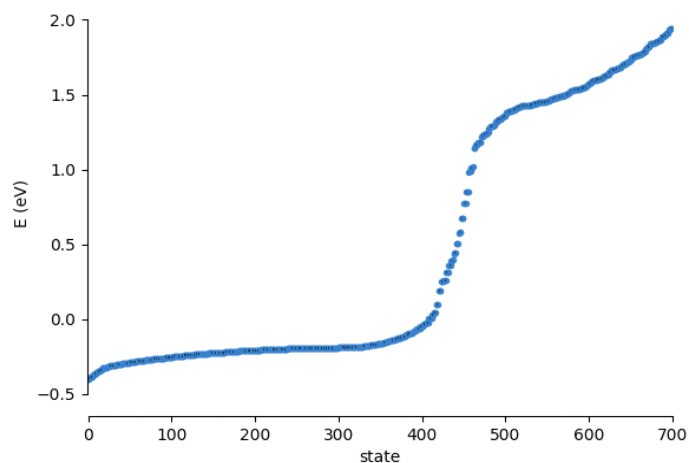


Figure III.14. spectre des énergies de nanostructure de MoTe₂ de forme d'un cercle de rayon 4 nm .

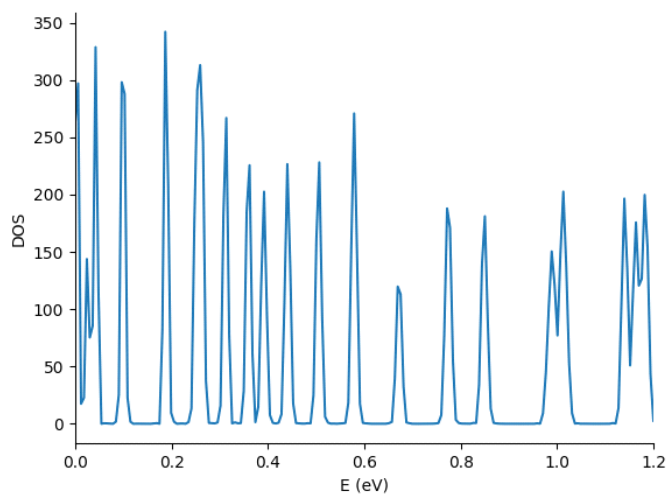


Figure III.15. La densité des états au niveau de Fermi d'une nanostructure de MoTe₂ de forme d'un cercle et de rayon 4 nm

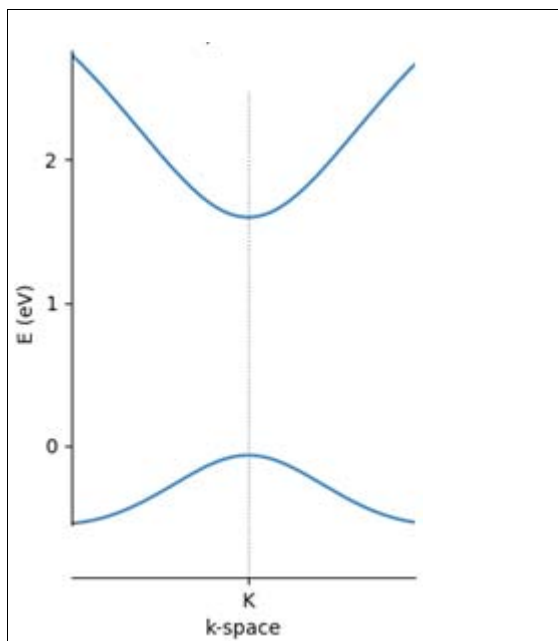


Figure III.16. B.c et B.v au niveau de point K pour une monocouche de WSe_2

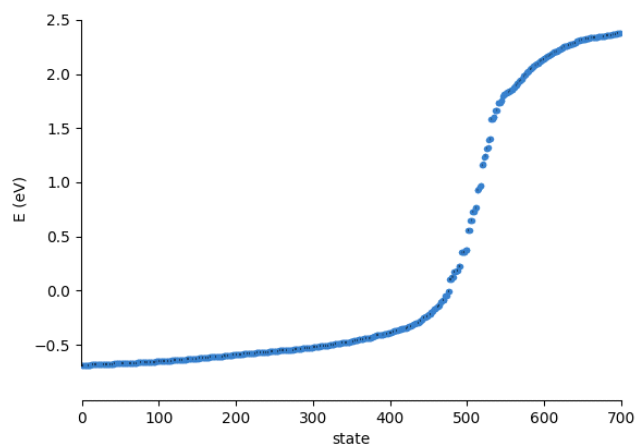


Figure III.17. spectre des énergies de nanostructure de WSe_2 de forme d'un cercle de diamètre ou rayon 4 nm

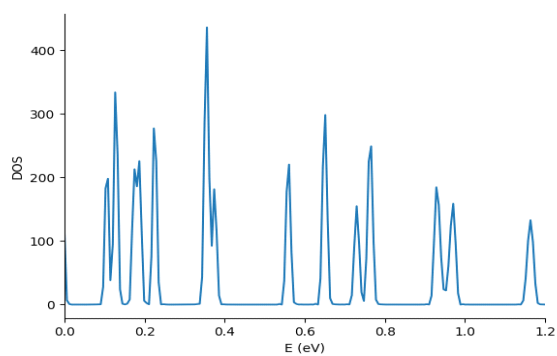


Figure III.18. La densité des états au niveau de Fermi d'une nanostructure de WSe_2 de forme d'un cercle et de rayon 4 nm.

Les **Figures III.11** et **III.14** et montrent qu'au point K , les relations entre E et k semblent des relations quadratiques.

A partir des spectres des énergies des nanostructures $MoTe_2, MoTe_2, WSe_2$ on observe que :

- ❖ $B.c$ et $B.v$ sont continués et elles sont symétriques.
- ❖ Une absence de E_g dans les nanostructures de TMDs malgré cela on trouve entre 0eV et 1.5eV des niveaux énergétiques discrets et les écarts entre eux sont grands on sait bien que les point quantique possèdent des densités des états bien discrètes au niveau Figure de Fermi, ce qui confirme que les nanostructures de TMDs sont des point quantiques au minimum de la bande de conduction, on peut faire une approximation dite l'approximation de fonction d'enveloppe [38] qui nous aide à trouver les énergies des électrons de $B.c$ par la relation suivante :

$$E = E_e + \left(\frac{\hbar K^2}{2m_c} \right) \quad (III - 3)$$

Cette dernière expression semble l'expression d'énergie de l'électron dans une boîte quantique et la différence réside dans la masse de l'électron. dans le boîte quantique la masse de l'électron est la même dans le vide mais dans le solide la masse de l'électron est la masse effective m_c déduite à partir de l'ajustement de la courbure au point K .

Donc la transition entre un spectre continue vers un spectre discret au niveau de Fermi peut être comprendre à partir une étude similaire. un électron libre dans un puits quantique finie $2d$, lorsque les largeurs L_x et L_y de puits sera grande on obtiendra un spectre continue.

$$\Delta E = \left(\frac{\hbar \Delta K^2}{2m_c} \right) = \left(\frac{\hbar 4 \Pi^2}{2m_c} \right) \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} \right) \quad (III - 4)$$

Lorsque on diminue les dimensions L_x et L_y , les écarts Δk_x et Δk_y vont agrandir et par conséquent les écarts entre les niveaux énergétiques augmentent

Par les nanostructures de TMDs, On aura l'aptitude de confiner les électrons dans une hétéro-structure latérale comme il a été prouvé par P. E. Allain et *al.* dans [39].

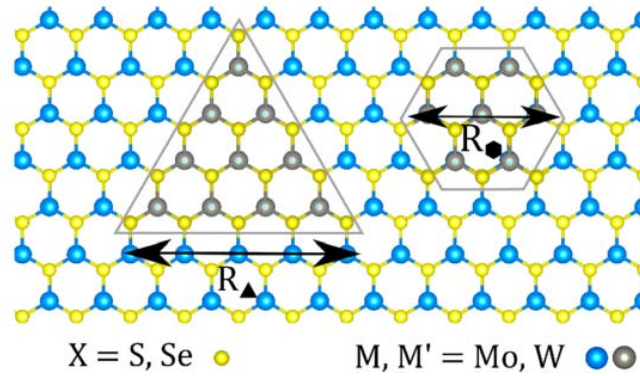


Figure III.19. Nanostructure triangulaire de taille 4.5 nm de MoSe₂ dans la matrice de WS₂.

Le confinement électronique dans l'hétérostructure précédant peut être expliquera partir le schéma suivante :

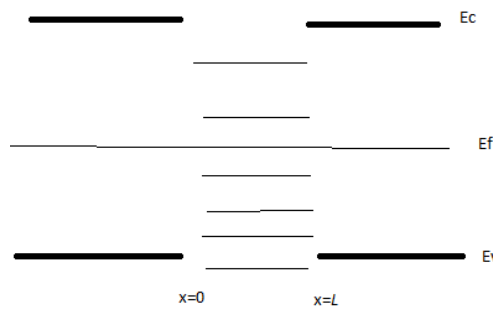


Figure III.20. Schéma explicatif de confinement électronique.

Dans la région $0 < x < L$ si l'électron possède une énergie inférieure à E_c , il reste strictement confiné entre 0 et L car pour qu'on puisse le trouver partout dans le métal il faut qu'il possède des énergies $E > E_c$.

D'abord, les électrons trouvent des énergies discrètes vides inférieure à E_c dans la nanostructure ensuite ils vont les occuper et leurs probabilités de les trouver ailleurs la nanostructure deviennent nul.

A partir des spectres des énergies qu'ont été obtenue par le modèle des liaisons fortes, on voit que l'ingénierie des hétérostructures latérales par les nanostructures des TMDs est une voie prometteuse car les semi-conducteurs de TMDs ont des E_F proches de E_F de leurs points quantiques. ce qui rend le confinement des électrons possible.

On mentionne ici que le confinement des électrons dans les nanostructures de graphène est difficilement envisageable car les électrons possèdent des vitesses grandes qui

leurs permettent d'affranchir des barrières avec une probabilité de transmission vaut 100%, ce phénomène est nommé Klein tunneling .

III.5. Conclusion

À partir de l'étude numérique, on conclut que :

- ❖ possibilité de changer la nature semi-métallique de graphène par le nanostructure et de le rendre de nature métallique ou de nature semi-conductrice.
- ❖ Le modèle des liaisons fortes prédit d'avoir une graphène de nature semi-conductrice si on peut le tailler comme un ruban de taille nanométrique à condition que ses bord soit de type Armchair et zigzag.
- ❖ le spectre des énergies pour une nanostructure de TMDs au niveau de Fermi est discret ce qui prouve qu'ils sont des points quantiques.
- ❖ possibilité de confiner les électrons par l'hétéro structures latérales.

Conclusion

Un matériau bidimensionnel d'épaisseur d'atome n'a pas été découvert par des techniques expérimentales très avancées et coûteuses, les chercheurs utilisent un scotch et un microscope optique, cette expérience entre dans l'histoire et elle nous donne une leçon profonde, car on a compris que la découverte et l'innovation ont besoin des idées simples et bouleversantes et pas que les moyens.

Presque chaque année les chercheurs découvrent expérimentalement des matériaux nouveaux qui appartiennent de la famille des matériaux bidimensionnels. Il existe d'autres matériaux bidimensionnels qui ne sont pas encore découvertes mais elles étaient déjà prédites théoriquement,

l'étude théorique nous aide aussi de prédire leurs propriétés électroniques et optoélectroniques comme l'application du modèle des liaisons fortes qui prédit la structure des bandes électroniques de graphène et les cônes de Dirac avant la découverte expérimentales de ce matériau

L'application de modèle des liaisons fortes sur les nanostructures nous aide à explorer ses propriétés novatrices et de les intégrer dans les diapositives d'une taille nanométrique

References:

- [1] <https://impulseeeee.wordpress.com/2017/08/24/evolution-of-transistors-2/>
- [2] <https://www.wired.com/2009/06/the-evolution-of-cellphones-russian-doll-style/>
- [3] Ömer Aydın and Orhan Uçar, Design for smaller lighter and faster ICT products: technical expertise infrastructures and processes, *Advances in Science Technology and Engineering Systems Journal* **2** (3),1114 (2017).
- [4] <https://osuwomeninphysics.wordpress.com/2014/09/30/for-the-love-of-spectra/>
- [5].[https://www.news-medical.net/life-sciences/Applications-of-Carbon-Nanotubes-\(CNTs\)-in-Regenerative-Medicine-\(French\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/Applications-of-Carbon-Nanotubes-(CNTs)-in-Regenerative-Medicine-(French).aspx)
- [6]<http://sciencemediacentre.ca/site/ameliorer-la-technologie-solaire-grace-aux-nanoparticules/>
- [7][https://www.news-medical.net/life-sciences/Applications-of-Carbon-Nanotubes-\(CNTs\)-in-Regenerative-Medicine-\(French\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/Applications-of-Carbon-Nanotubes-(CNTs)-in-Regenerative-Medicine-(French).aspx)
- [8] N. Blomquist, large scale nanographite exfoliation for low cost free supercapacitors, Thesis for Licentiate degree in Engineering Physics, Mid Sweden University, (2016).
- [9] https://www.theregister.com/2010/02/05/ibm_graphene_transistor/
- [10] <https://www.quora.com/What-is-the-structure-representation-of-graphene>
- [11] S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, and K. Müllen, *Adv. Mater.* **23**, 2779 (2011).
- [12] <https://tpe366.wordpress.com/structure/>
- [13] Hugo Henck, Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure, thèse de doctorat en science, Université Paris Saclay (France) 2017.
- [14] <https://www.quora.com/What-is-the-structure-representation-of-graphene>
- [15] Mengxi Liu, Chapter 3, STM study of twisted bilayer grapheme in *Controlled Synthesis and Scanning Tunneling Microscopy Study of Graphene and Graphene-Based Heterostructures*, pp. 37-54; Springer Theses; Peking University, Beijing, China; 2018.
- [16] J. A. Moran Meza, Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC (0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM, thèse de doctorat en science, UNIVERSITE PARIS-SUD (France) 2013.
- [17] Ilhem Messaoudene et Lynda Hammadou, Modélisation analytique du GFET, mémoire de master; Université Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel (Algérie) 2019.
- [18] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh and Hua Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nature Chemistry*, **5**(4), 263 (2013).

- [19] Alexander V. Kolobov, Junji Tominaga, Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- [20] Toan Trong Tran, Kerem Bray, Michael J. Ford, Milos Toth and Igor Aharonovich, Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers, *Nature Nanotechnology* **11**, 37 (2016).
- [21] Joshua O. Island, Gary A. Steele, Herre S.J. van der Zant, Andres Castellanos-Gomez, Mechanical manipulation and exfoliation of boron nitride by micro-plowing with an AFM tip, *Science Letters Journal* **4**, 163 (2015).
- [22] <https://www.nixor.co.uk/latest-data-shows-astonishing-rate-of-progress-in-the-field-of-graphene/>
- [23] Bilel Hafsi, Aimen Boubaker, Naoufel Ismail, Adel Kalboussi, Kamal Lmimouni, TCAD simulations of graphene field effect transistors based on the quantum capacitance effect, *Journal of the Korean Physical Society* **67**, 1201 (2015).
- [24] Ashutosh Tiwari and Mikael Syvajarvi, *Advanced 2D Materials*, Scrivener Publishing, Co-published by John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts; 2016.
- [25] Amirhasan Nourbakhsh, Ahmad Zubair, Redwan N. Sajjad, Amir Tavakkoli K. G., Wei Chen, Shiang Fang, Xi Ling, Jing Kong, Mildred S. Dresselhaus, Efthimios Kaxiras, Karl K. Berggren, Dimitri Antoniadis, and Tomás Palacios, MoS₂ field effect transistor with sub 10 nm channel length, *Nano Lett.* **16**, 7798 (2016).
- [26] A. Eichler, J. Moser, J. Chaste, M. Zdrojek, I. Wilson-Rae and A. Bachtold, Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene, *Nature Nanotechnology* **6**, 339 (2011).
- [27] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).
- [28] Slaviša Milovanović, Electronic transport properties in nano-and micro-engineered graphene structures, thèse doctorat en science, université d'Antwerp (Belgique) 2017.
- [29] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [30] A. S. Mayorov, Alexander S. Mayorov, Roman V. Gorbachev, Sergey V. Morozov, Liam Britnell, Rashid Jalil, Leonid A. Ponomarenko, Peter Blake, Kostya S. Novoselov, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and A. K. Geim, Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature, *Nano Lett.* **11**, 2396 (2011).
- [31] Steven H. Simon, *The Oxford Solid State Basics*, Oxford University Press; United Kingdom, 2013.

- [32] Etienne Lorchat, Luis E. Parra Lopez, Cédric Robert, Delphine Lagarde, Guillaume Froehlicher, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Xavier Marie and Stéphane Berciaud, Filtering the photoluminescence spectra of atomically thin semiconductors with graphene, *Nature Nanotechnology* **15**, 283 (2020).
- [33] Hung T diep, physique de la matière condensée, Dunod, France, 2003.
- [34] Dean Moldevan, Electronic properties of strained graphene and supercritical charge centers, thèse doctorat en science, université d'Antwerpen (Belgique) 2016
- [35] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos ad A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene, *Nature* **438**,197 (2005).
- [36] Gui-Bin Liu, Wen-Yu Shan, Yugui Yao, Wang Yao, and Di Xiao, three band tight binding model for monolayers of group VIB transition metal dichalcogenides, *PHYSICAL REVIEW B* **88**, 085433 (2013).
- [37] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- [38] Christopher C. Price, Nathan C. Frey, Deep Jariwala, and Vivek B. Shenoy, Engineering Zero-Dimensional Quantum Confinement in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures, *ACS Nano* **13**, 8303 (2019).
- [39] P. E. Allain and J.N. Fuchs, Klein tunneling in graphene : optics with massless electrons, *Eur. Phys. J. B* **83**, 301 (2011).