

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira Bejaia



## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

*Faculté des sciences exactes*

**Département** : *Physique*

*Spécialité* : *Physique des matériaux*

**Thème**

---

*Etude Ab-initio des propriétés électroniques  
des bicouches du nitrure de bore*

---

**Réalisé par :**

**Medjoudj Lydia**

Soutenu le 13 /07/2022 devant le jury composé de :

Mr A. GHARBI	President	Professeur
Mr S. MAHTOUT	Examineur	Professeur
Mr K.REZOUALI	Rapporteur	Maitre de conference A

**Année Universitaire : 2021 / 2022**



# **REMERCIEMENTS**

*Je remerciais Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la santé et la volonté d'entamer ce mémoire.*

*Je tiens d'abord à remercier infiniment mon promoteur, Monsieur « **K. REZOUALI** » pour son encadrement et ses constantes orientations de notre recherche en y accordant une méticuleuse attention, ainsi que pour ses judicieuses conseils, concernant l'aspect rédactionnel, qui ont contribué à alimenter notre réflexion, sa disponibilité et son extrême amabilité malgré sa grande charge de travail.*

*On tient à remercier aussi le président de jury Monsieur « **Ms S. MAHTOUT** » aussi que Monsieur « **Ms A. GHARBI** » pour avoir accepté de superviser, traiter et d'examiner notre travail.*

*On tient également à exprimer ma gratitude à Monsieur « **F. ZAABAR** » doctorant à l'Université de Bejaia pour m'avoir accompagné et d'avoir été à mes côtés pour répondre à toutes mes questions.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont permis que ce travail voie le jour de près ou de loin. Qu'elles soient rassurées de ma profonde reconnaissance.*

## ***DEDICACES***

*Avec une pensée profonde que je dédie ce travail*

*A mes très chers parents qui m'ont vivement soutenu et encouragé  
tout au long de mon parcours d'études.*

*A mes très précieux grands-parents et toute ma famille  
(MEDJOU DJ).*

*A mes chers sœurs et frères : Raid, Chaima, Houssam, Maroua et  
Djihad.*

*A la mémoire de ma grand-mère que j'aime.*

*A mes ami(e)s et toute ma promo.*

*A mes collègues de travail.*

# Sommaire

Remerciements .....	I
Dédicaces .....	II
Sommaire .....	III
Liste des figures .....	V
Liste des tableaux .....	VII
Abreviation .....	VIII
Introduction Générale.....	1

## Chapitre I : Généralités sur le nitrure de bore

I.1 introduction .....	3
I.2 La grande famille des matériaux 2D.....	3
I.3 Généralités sur le nitrure de bore.....	4
I.3.1 Nitrure de bore hexagonale.....	5
I.4 Propriétés physique de nitrure de bore hexagonal.....	7
I.4.1 Propriétés électroniques.....	7
I.4.3 Propriétés chimiques et mécaniques.....	8
I.4.4 Propriétés vibrationnelles.....	9
I.4.5 Propriétés optiques.....	10
I.4.5.1 hBN pour la photonique.....	10
I.4.5.2 Luminescence de hBN.....	10
I.4.5.3 Absorption de hBN .....	13
I.4.6 propriétés thermiques.....	14
I.5 Structure de bandes électroniques du h-BN .....	14
I.6 Méthodes de synthèse de nitrure de bore.....	15
I.6.1 A haute pression et haute température.....	15
I.6.2 En phase vapeur.....	16
I.6.3 Avec un polymère pré-céramique.....	17
I.7 Applications.....	17
Références.....	19

## Chapitre II : la théorie de fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction.....	22
II.2 L'équation de Schrödinger.....	23

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.4 L'approximation de Hartree.....	24
II.5 Approximation de Hartree-Fock.....	25
II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	26
II.6.1 Théorie de Hohenberg et Kohn.....	27
II.6.2. Equations de Kohn-Sham.....	28
II.7 Implémentation de la DFT.....	30
II.8 Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	32
II.8.1 Approximation de la densité locale LDA.....	32
II.8.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA.....	33
II.9 Pseudo-potentiels.....	34
II.9.1 Pseudo-potentiels à norme conservée.....	34
II.9.2 Pseudo-potentiel ultra-doux ou ultra-soft.....	35
II.10 Outils numériques.....	35
II.10.1 QUANTUM ESPRESSO.....	35
II.10.1.1 Utilisation.....	36
II.10.1.2 Simulations de base.....	36
II.10.1.3 PWscf.....	37
II.10.2 XCrySDen.....	38
II.11 Test de convergence.....	39
II.11.1 Test de maillage.....	39
II.11.2 Test de l'énergie de coupure .....	39
Références.....	41

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III. 1 Méthode de calcul.....	43
III.2 Propriétés structurales.....	45
III.3 Propriétés électroniques .....	47
III.3.1 Structure de bande électronique.....	47
III.3.2 Caractère des bandes .....	47
III.4 propriétés électroniques des bicouches hBN .....	48
Références.....	51
Conclusion Générale.....	52

# Listes des figures

<b>Figure I.1</b>	Regroupant les matériaux bidimensionnels ayant été isolés à l'échelle d'un mono-feuillet.....	.3
<b>Figure I.2</b>	(a) Les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore, issu (b) Domaine de stabilité du nitrure de bore.....	.5
<b>Figure I.3</b>	Structures : (a) du graphite, (b) du nitrure de bore hexagonal.....	.5
<b>Figure I.4</b>	Allotropes du Hbn .....	.6
<b>Figure I.5</b>	Représentation schématique des liaisons $\sigma$ qui conduisent aux structures hexagonales dans hBN .....	.7
<b>Figure I.6</b>	Structure de bandes électroniques de hBN.....	.8
<b>Figure I.7</b>	Évolution des modes actifs Raman du hBN en fonction de l'épaisseur des cristaux.....	.9
<b>Figure I.8</b>	Spectre CL caractéristique d'un monocristal de hBN (HPHT-NIMS) .....	10
<b>Figure I.9</b>	Courbes de dispersion des phonons du hBN et spectre de luminescence du hBN.....	12
<b>Figure I.10</b>	Variation du signal de luminescence de hBN en fonction de l'épaisseur des cristaux.....	12
<b>Figure I.11</b>	Structure de bande théoriques de h-BN massif (a) et monocouche (b) dans les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin hexagonale.....	13
<b>Figure I.12</b>	Structure de bande théoriques de h-BN massif (a) et monocouche (b) dans les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin hexagonale.....	15
<b>Figure II.1</b>	Organigramme des équations de Kohn et Sham.....	30
<b>Figure II.2</b>	Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham.....	31
<b>Figure II.3</b>	Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.....	32
<b>Figure II.4</b>	Forme d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts.....	35
<b>Figure II.5</b>	Quantum Espresso input file, (a) calcul scf, (b) relaxation.....	37
<b>Figure II.6</b>	Structure de nitrure de bore hexagonale.....	38
<b>Figure II.7</b>	Icones des logiciels utiliser.....	39
<b>Figure II.8</b>	Représentation des graphes de test de convergence, (a) les tests de maillage de point k et (b) les tests d'énergie de coupure.....	40
<b>Figure III.1</b>	a) structure atomique monocouche, b) structure atomique de bulk.....	43

<b>Figure III.2</b>	Empilements des bicouches hBN.....	44
<b>Figure III.3</b>	Structure et densité des états partielles du bulk et monocouche.....	47
<b>Figure III.4</b>	Structure et densité des états partielles de bicouche hBN.....	49

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau III.1</b>	Constantes de réseau (a), longueurs de liaison (l), distance intercouches (d) et angle de liaison ( $\theta$ ) (DFT-D3).....	45
<b>Tableau III.2</b>	Constantes de réseau (a), longueurs de liaison (l), distance intercouches (d) et angle de liaison ( $\theta$ ) (TS).....	46
<b>Tableau III.3</b>	Stabilité des configurations des bicouches hBN.....	46

# Abréviations

AFM :	Microscopie à Force Atomique
APHT :	Pression Atmosphérique et Haute Température
CL:	Luminescence chimique
CVD :	Chemical Vapor Deposition
DFT :	Théorie de la fonctionnelle de la densité
GGA :	Approximation du Gradient Généralisé
GW :	Green Wave
HREELS:	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
HPHT :	Haute Température et Haute Pression
LDA :	Approximation de la densité locale
LEM:	Lumière d'Emission Microscope
LMI:	Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces
NIMS:	National Institute for Materials Science
PDC:	Polymer Derived Ceramics
PL:	Photoluminescence
PW:	Plane Wave
SPS:	Spark Plasma Sintering
TMDs:	Métaux des Transitions Dichalcogénures
UV:	Ultra Violet
ZPL:	Zero-Phonon Line

---

*Introduction*  
*Générale*

---

## INTRODUCTION

La maîtrise de la production de matériaux nouveaux applicable à la microélectronique ou aux microsystèmes est aujourd'hui parmi les secrets de la technologie moderne. Les techniques de caractérisation permettent une meilleure compréhension de la physique des surfaces et par conséquent de choisir les matériaux les plus prometteurs en fonction des propriétés désirées. Ainsi, l'ensemble des phénomènes bidimensionnels, appelés aussi les matériaux 2D, sont des solides cristallins comportant au moins une couche d'atomes ou de molécules chimiques liés par covalence [1]. Ces matériaux sont caractérisés par une épaisseur de quelques nanomètres ou moins (une épaisseur d'un ou deux plans atomiques) suivant l'une des trois directions. Il résulte de cette anisotropie cristalline suivant les trois directions, un rapport de volume et de surface très élevés, ce qui génère des nouvelles propriétés physicochimiques différentes de celles du massif. Par exemple l'effet de confinement quantique, le faible écrantage de la fonction diélectrique et une structure électronique contrôlable. Ce type de matériaux peut être regroupée en trois catégories : la première possède une forme allotropique élémentaire et ne contient qu'un seul type d'atomes, elle porte le suffixe «ène» dans sa nomination, comme le graphène, le germanène, le borophène, le phosphorène ...etc. La deuxième catégorie appelée forme allotropique composée, elle contient au minimum deux éléments chimiques liés par des liaisons chimiques covalentes. Sa nomination est caractérisée par le suffixe « an » ou « ure » par exemple, graphène, silicane, nitrure de bore hexagonal (hBN), disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) et diséléniure de tungstène ( $\text{WSe}_2$ ) ... etc. Quant à la troisième famille, appelée famille des hétérostructures de van der Waals, cette catégorie est obtenue par l'assemblage verticale de plusieurs monocouches (les formes élémentaires ou composées) où la stabilité entre ces couches est assurée par le décalage et les liaisons de van der Waals. L'importance de cette famille réside dans l'apparition des propriétés physiques nouvelles de celles des monocouches de base, la possibilité de réaliser une infinité des matériaux en utilisant différentes séquences des empilements et la possibilité aussi de réaliser plusieurs architectures possédant plusieurs différentes monocouches. Nous citons par exemple les hétérostructures de métaux des transitions dichalcogénures TMDs comme  $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  ... etc, et hBN/graphène, graphène/germanène, silicane/silicane ....etc. Ce type des matériaux peut être optimisé par traitement chimique ou physique (oxydation plasma, nitruration plasma, implantation ionique) ou par dépôt de films minces. Parmi toutes les propriétés demandées à un matériau comme la stabilité chimique, la résistance à la corrosion, la résistance électrique etc....

La dureté est aujourd'hui une préoccupation première pour toutes les sciences des matériaux notamment pour tout ce qui concerne l'intrusion de corps étrangers (ou autres phénomènes encore) et par voie de conséquence, participe à toutes les propriétés mécaniques ou non du matériau. C'est à partir des résultats théoriques que la communauté scientifique s'est orientée vers les Matériaux super durs. Ces derniers se situent dans le système B/C/N et devraient donner des résultats aussi bons que ceux du diamant voire meilleurs encore. Parmi les éléments qui ont attiré notre attention citons le nitrure de bore.

Notre travail consiste à étudier le nitrure de bore, un semiconducteur à grand gap et à une structure cristallines similaires à celles du carbone graphite [2]. Ce matériau est utilisé dans de nombreuses applications technologiques grâce à ses différentes propriétés. Il possède une tenue en température, une résistance diélectrique et une conductivité thermique exceptionnelles.

Notre travail est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté quelques notions générales sur le nitrure de bore, particulièrement le nitrure de bore hexagonal, ainsi que ses propriétés physiques et LES méthodes de synthèse en citant quelques domaines de son application.

Le deuxième chapitre sera consacré aux méthodes de calculs ab-initio ainsi qu'à la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), et les différentes approximations y afférentes. Nous avons effectué une brève introduction du code simulation QUANTUM ESPRESSO utilisé. Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

---

*Chapitre I*

*Généralités sur  
nitrure de bore*

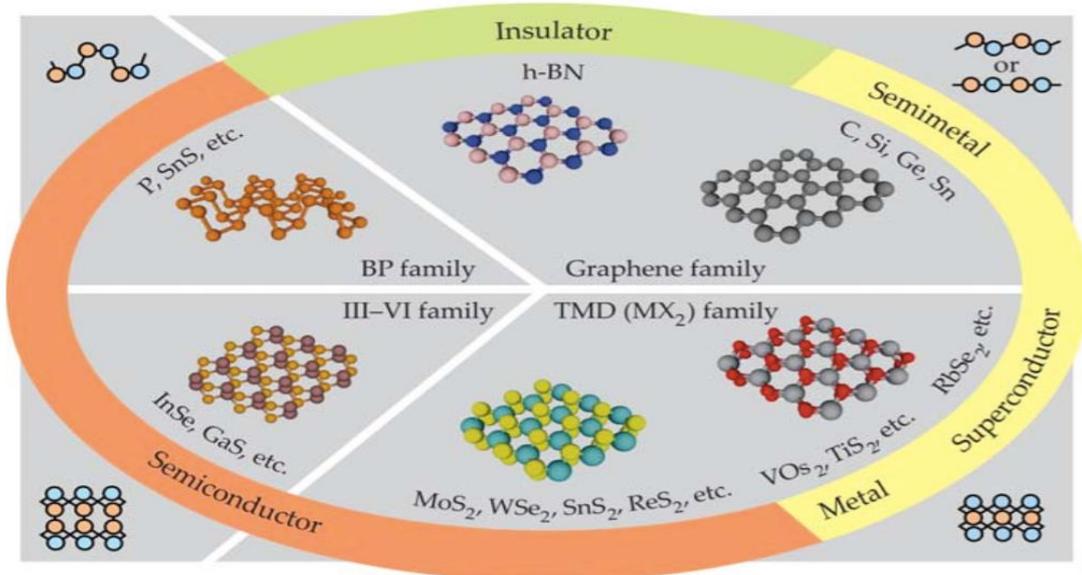
---

## I.1 Introduction

Les matériaux lamellaires possèdent une structure unique composée de feuillets d'épaisseur fixe permettant de définir leurs propriétés en fonction de leur nombre de couches. Parmi ces matériaux le nitrure de bore dans sa forme massive est connu depuis plus de 170 ans [1], elle a été étudiée théoriquement et expérimentalement dans ses différentes phases cristallines. Dans ce chapitre nous allons d'abord rappeler l'historique de ce matériau, puis les propriétés structurales et électroniques, enfin les différentes synthèses et applications.

## I.2 La grande famille des matériaux 2D

Les matériaux 2D sont des cristaux lamellaires composés d'un empilement de feuillets d'épaisseur atomique. Au sein d'un feuillet, les atomes sont fortement liés par des liaisons à caractère covalent alors que les feuillets sont faiblement liés les uns aux autres par des liaisons de type van der Waals. Cette liaison faible peut être rompue aisément ce qui permet d'isoler un unique feuillet d'épaisseur atomique [2].



**Figure (I.1) :** Regroupant les matériaux bidimensionnels ayant été isolés à l'échelle d'un mono-feuillet [2].

Cette famille de matériaux comprend le graphène et ses analogues d'une épaisseur atomique tel que le h-BN ; la famille du phosphore noir (BP) organisée sur 2 épaisseurs atomiques ; les semi-conducteurs de la famille des III-V et les TMDs. Les vues en coupes latérales de chaque famille sont représentées aux quatre coins de l'image. Il existe une grande variété de matériaux 2D qui peuvent être de caractère métallique, semiconducteur ou isolant

comme présenté dans la Figure (I.1). Parmi ces matériaux, on trouve le nitrure de bore hexagonal ce que nous allons étudié dans ce mémoire.

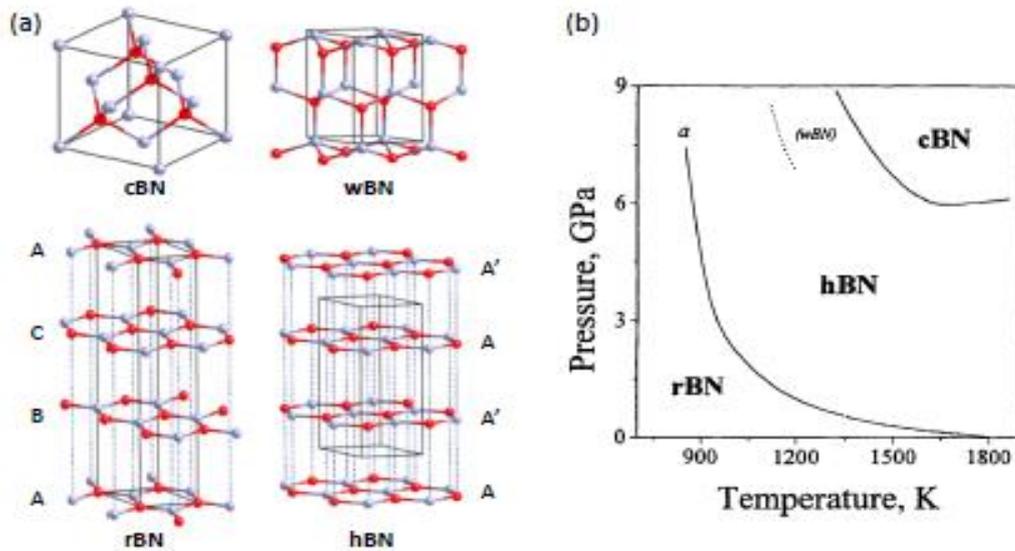
### **I.3 Généralités sur le nitrure de bore**

Le nitrure de bore (BN) est une céramique non oxyde technique qui n'existe pas à l'état naturel. Sa composition chimique brute est basée sur un rapport élémentaire 1:1 d'atomes de bore et d'azote, qui appartiennent respectivement aux groupes III et V du tableau périodique et qui entourent l'atome de carbone (groupe IV). Les phases de BN sont, par conséquent, iso électroniques de celles du carbone expliquant les grandes similitudes existantes entre le nitrure de bore et le carbone. Ainsi le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est aussi appelé « graphite blanc », car il présente une structure cristallographique quasiment identique à celle du graphite avec des paramètres de mailles proches.

Le nitrure de bore produit industriellement la première fois en 1842 par Balamain et Parkt [3], présente des formes allotropiques cristallin similaires au carbone.

En 1957, Wentorf [4] a réussi à produire l'analogie BN du diamant à des températures et pressions élevées et il a ainsi synthétisé pour la première fois du nitrure de bore cubique (c-BN) qui est considéré depuis comme le deuxième matériau le plus dur après le diamant. Sa commercialisation a débuté en 1969 en particulier comme abrasif.

En conséquence, et par analogie avec les matériaux formés à partir du carbone, le nitrure de bore existe donc sous forme hexagonale (h-BN) (équivalent du graphite) et sous forme cubique (c-BN) (équivalent de diamant) ainsi que sous d'autres formes qui en dérivent, le nitrure de bore wurzitif (w-BN) (équivalent du diamant hexagonal) et le nitrure de bore rhomboédrique (r-BN) Figure (I.2). De même, il existe aussi des formes amorphes et turbostratiques qui ne révèlent pas un ordre cristallin bien défini.

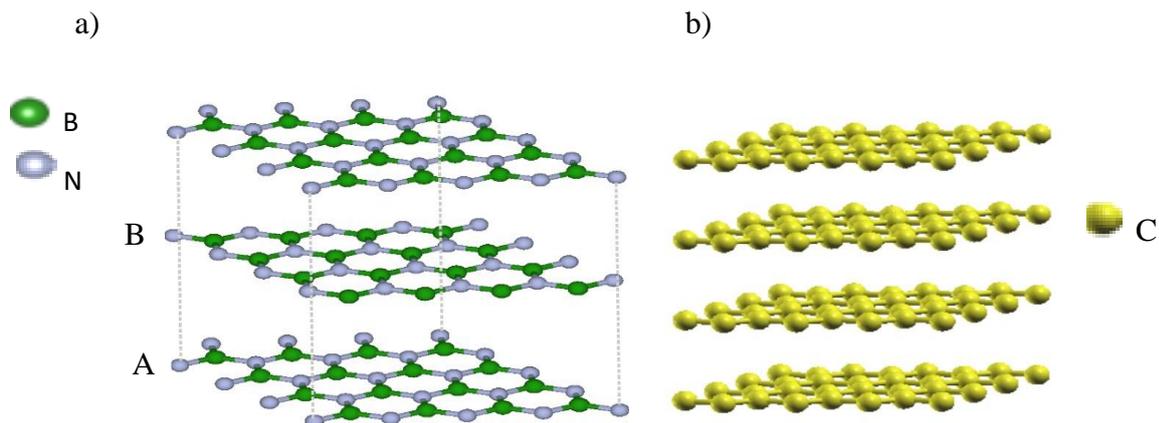


**Figure (I.2) :** (a) Les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore [5], issu (b) Domaine de stabilité du nitrure de bore [6].

D'après les diagrammes de phase représentés dans la littérature pour le nitrure de bore BN, il existe plusieurs phases parmi eux on trouve la phase stable a hôte pression comme la phase h-BN, dans notre description on s'intéresse sur cette dernier la phase plus populaires et plus utilisées dans les travaux de recherches.

### I.3.1 Nitrure de bore hexagonal

Parmi les structures douces du BN se trouve la phase hexagonale dont la séquence des plans cristallins suit le schéma ABAB Figure (I.3).

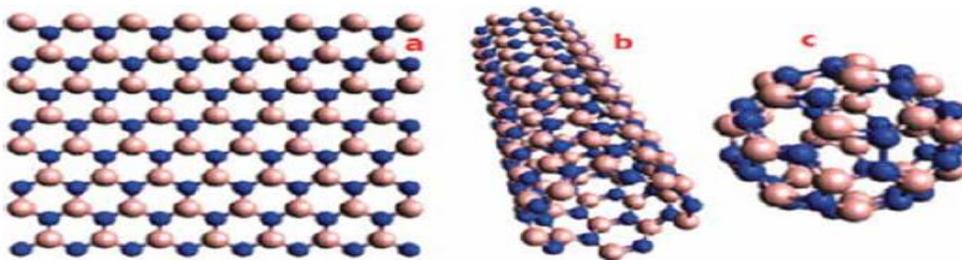


**Figure (I.3) :** Structures : (a) du nitrure de bore hexagonal, (b) du graphite.

La forme dite BN  $\alpha$  ou h-BN est de structure hexagonale de type graphite. Elle est ainsi surnommée « graphite blanc ». C'est un très bon isolant qui possède des propriétés lubrifiantes supérieure à celles du graphite à haute température. Cette phase est la première et

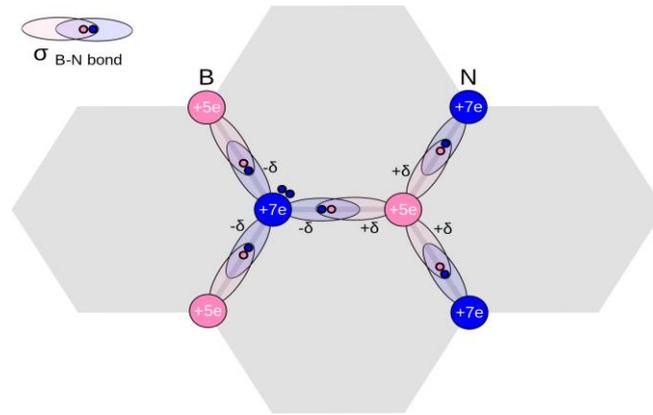
la plus intéressante phase vue la stabilité au composé, de paramètres de maille :  $a=0.25038$  nm et  $c=0.6661$  nm [7] avec alternance des deux atomes B et N. ces paramètres sont proches à ceux du graphite  $a=0.2464$  nm et  $c=0.6738$  nm, pour cette raison les deux phases sont semblables. La différence de nature chimique des éléments B et N dans les plans a pour conséquence que les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite, comme on peut le voir sur les Figure (I.3), (a) et (b). De plus, les différentes couches de BN sont superposées de telle manière que les atomes de bore des hexagones de la couche inférieure font face aux atomes d'azotes de la couche supérieure. Les liaisons entre les différents plans sont de type Van der Waals dans le graphite et présente un certain caractère ionique dans le h-BN, les plans sont espacés de  $3.33 \text{ \AA}$ . Les hexagones constituant les feuillets sont formés de liaisons covalentes BN d'une distance de  $1.45 \text{ \AA}$  (hybridation  $sp^2$ ). La force de la liaison BN dans le plan est donc beaucoup plus forte que celle entre les plans. C'est la particularité de cette structure qui est à l'origine des propriétés électroniques, vibrationnelles et optiques du hBN.

On peut extraire un plan de hBN, en enroulant le hBN sur lui-même comme un cylindre, on obtient les nanotubes de hBN, on peut aussi en formant une sphère, on obtient le fullerène. Pour ces trois matériaux la structure de base est la même mais les propriétés physiques sont différentes.



**Figure (I.4) :** Allotropes du hBN [8].

La maille hexagonale du nitrure de bore est constituée d'un empilement de plans d'hexagone  $B_3N_3$  suivant l'axe  $c$  (0001) où chaque atome de bore est lié, dans le même plan, à trois atomes d'azote et réciproquement atomes d'hybridation  $sp^2$  ( $1s^2 2s^1 2p^1 2p$ ), les atomes de bore peuvent former trois liaisons covalentes avec atomes d'azote forment des triangles, chaque atome de bore est entouré par 3 atomes d'azote et  $\theta=120^\circ$  [9] comme le montre la figure (I.5). Le plan B étant déduit du plan A par une rotation de  $60^\circ$ . Dans le cas de l'atome N, un électron à partir de  $2s^2$  remplit l'orbital  $2p_z$  et le deuxième électron  $2s^2$  contribue à la liaison  $sp^2$   $\sigma$  bande. En conséquence, la configuration électronique des atome N devient ( $2s^1 p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$ ).



**Figure (I.5) :** Représentation schématique des liaisons  $\sigma$  qui conduisent aux structures hexagonales dans hBN [9].

Les centres atomiques de B(N) sont roses(bleus) et pour refléter la différence d'électronégativité entre les atomes de B et N, ce qui donne lieu à la localisation de la paire d'électrons autour des N atomes.

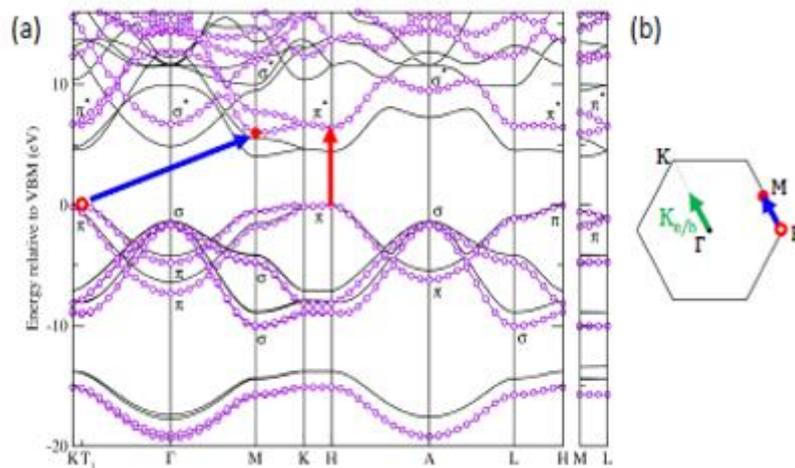
D'autre part, les atomes N présentent une charge nucléaire plus importante que les atomes B (+7e, +5e, respectivement). En conséquence, les électrons formant les liaisons sont plus attirés par les atomes N (grande électronégativité que les atomes B). Pour schématiser cet effet dans la Figure (I.5), nous ajoutons - et +6 pour chaque liaison aux atomes N et B, respectivement. Afin de visualiser la distribution de charge dans h-BN massif, nous traçons la projection dans et hors du plan de la densité de charge électronique dans la configuration AA'. L'excès de charge électronique au voisinage des atomes N est dû à l'électronégativité accrue par rapport aux atomes B. En conséquence, les centres atomiques des atomes N (B) sont partiellement chargés négativement (positivement). En conséquence, la liaison B - N présente un caractère de type polaire. Alors que les forces vdW dans nos systèmes sont responsables du maintien des couches à une distance fixe, nous expliquons ci-après comment la nature des atomes alignés verticalement joue un rôle crucial dans la détermination des distances intercouches dans différents empilements.

## I.4 Propriétés physique de nitrure de bore hexagonal

### I.4.1 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de hBN ont été étudiées à de nombreuses reprises par liaisons fortes dès les années 50 [10] et plus récemment à l'aide des techniques de simulation ab-initio par Arnaud *et al.* [11] dont la structure de bande à particules indépendantes est reportée Figure (I.6) (a) incluant des corrections *GW*.

On observe que le hBN est un semiconducteur à large bande interdite indirecte à 5.95 eV ( $GW$ ) entre  $T_1$  et  $M$  de la bande de valence et conduction respectivement,  $T_1$  étant un point proche de  $K$ . Le gap direct se trouve en  $H$  à 6.47 eV. Le centre de masse d'une paire électron/trou décrivant les propriétés optiques de hBN possède un moment  $K_{e/h}$  dont la direction est donnée par la somme du moment de l'électron et du trou :  $K_{e/h} = K_e + K_h$ , avec  $K_e$  le moment de l'électron situé au voisinage de  $M$  et  $K_h$  le moment du trou au voisinage de  $K$ . Par symétrie  $K_{e/h}$  se trouve au milieu de  $\Gamma K$  comme illustré dans la Figure (I.5) (b). Ainsi,  $\Gamma K$  est la direction d'intérêt pour l'étude des propriétés des porteurs injectés dans hBN, dont la recombinaison est étudiée en luminescence.



**Figure (I.6) :** Structure de bandes électroniques de hBN [11].

(a) Structure de bandes électroniques de hBN calculée dans l'approximation  $GW$  (cercles) et en DFT-LDA (traits) par Arnaud *et al.* La transition de plus faible énergie est indirecte entre  $T_1$  et  $M$  (flèche bleue). La transition directe de plus faible énergie est en  $H$  (flèche rouge). (b) Schéma du vecteur d'onde  $K_{e/h}$  (flèche verte) d'une paire électron/trou dans la zone de Brillouin simplifiée de hBN.

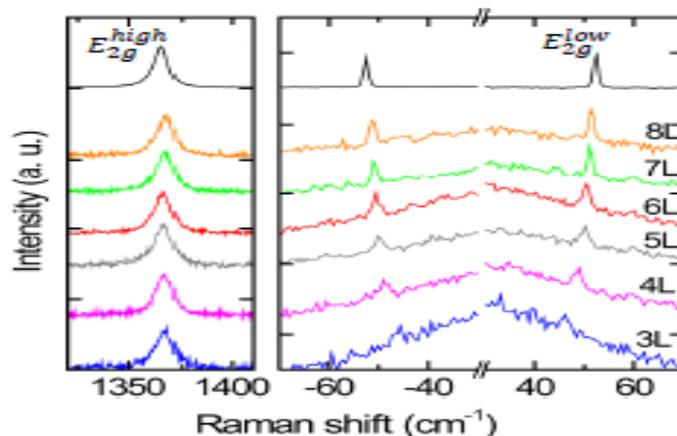
Ainsi les propriétés optiques de hBN devraient correspondre aux propriétés usuellement observées pour les semiconducteurs à grande bande interdite indirecte tel que le diamant.

### I.4.3 Propriétés chimiques et mécaniques

Le hBN possède des qualités mécaniques remarquables, avec un module de traction élevé (20-35 GPa) et une résistance à la compression élevée (30-120 MPa) [12]. Les propriétés élastiques d'un monocristal de hBN synthétisé par l'équipe de Watanabe ont été mesurées très récemment.

#### I.4.4 Propriétés vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles de hBN ont été étudiées pour la première fois par Geick *et al* [13]. Le hBN possède deux modes actifs en Raman de même symétrie  $E_{2g}$ . L'un des modes est observé à  $1366\text{ cm}^{-1}$  et correspond au mode de vibration des atomes dans le plan, similaire au mode G du graphène. L'autre mode à basse énergie correspond au mouvement de cisaillement des plans atomiques dont la fréquence vaut  $52.5\text{ cm}^{-1}$  pour un cristal massif. Ce second mode est particulièrement intéressant pour la détermination du nombre de feuillets constituant le cristal sondé puisque sa fréquence diminue lorsque l'épaisseur du cristal diminue comme le montre les travaux de Stenger *et al*, dont les résultats sont reportés Figure (I.7). Ainsi l'étude du signal Raman basse fréquence de hBN, utilisé en complément d'autres méthodes (AFM, contraste optique), permet de déterminer précisément l'épaisseur des cristaux de hBN étudiés à condition que cette épaisseur soit limitée à une quinzaine de feuillets



**Figure (I.7) :** Évolution des modes actifs Raman du hBN en fonction de l'épaisseur des cristaux [13].

Des expériences HREELS (High Résolution Electron Energy Loss Spectroscopy) sur une monocouche de BN ont permis de déterminer la dispersion des phonons suivant  $\Gamma K$ . L'ensemble de la zone de Brillouin a été étudiée par diffusion inélastique des rayons X sur un cristal massif. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques pour une monocouche et pour le cristal massif. Les dispersions de phonons calculées par Cuscó *et al* [13] sont présentés dans la Figure (I.7) pour expliquer le rôle des phonons dans la recombinaison des excitons de hBN.

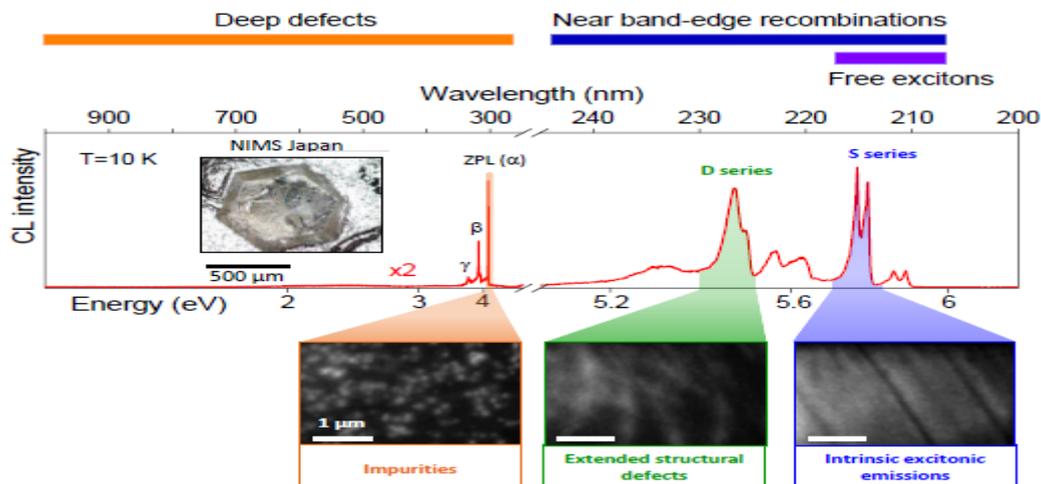
## I.4.5 Propriétés optiques

### I.4.5.1 hBN pour la photonique

La recherche autour des matériaux 2D comme sources de photons uniques est très prometteuse car leur structure lamellaire facilite leur intégration dans des circuits ou cavités résonnantes optiques. Ces sources peuvent servir pour la communication quantique, les ordinateurs quantiques et la détection de molécules. Une grande variété de ces sources, stables à température ambiante et couvrant une large gamme spectrale, existe dans hBN ce qui fait de hBN un candidat de choix pour les technologies quantiques. Le hBN est aussi biréfringent. La lumière se propage dans le cristal à différentes vitesses en fonction de son axe de polarisation. Cette propriété permet entre autres la fabrication de lame à retard. Plus encore, il est naturellement hyperbolique dans le moyen infrarouge. Cette propriété peut servir pour la fabrication de superlentilles qui permettent une résolution sous-longueur d'onde ou encore permet le refroidissement de composants électroniques à base de graphène [14].

### I.4.5.2 Luminescence de hBN

Le premier spectre de luminescence de hBN est rapporté par Lukomskii *et al.* En 1992[15] puis par K. Watanabe et T. Taniguchi en 2004[16] sur des cristaux de bien meilleure qualité. La Figure (I.8) présente un spectre CL caractéristique de hBN.



**Figure (I.8) :** Spectre CL caractéristique d'un monocristal de hBN (HPHT-NIMS) [17].

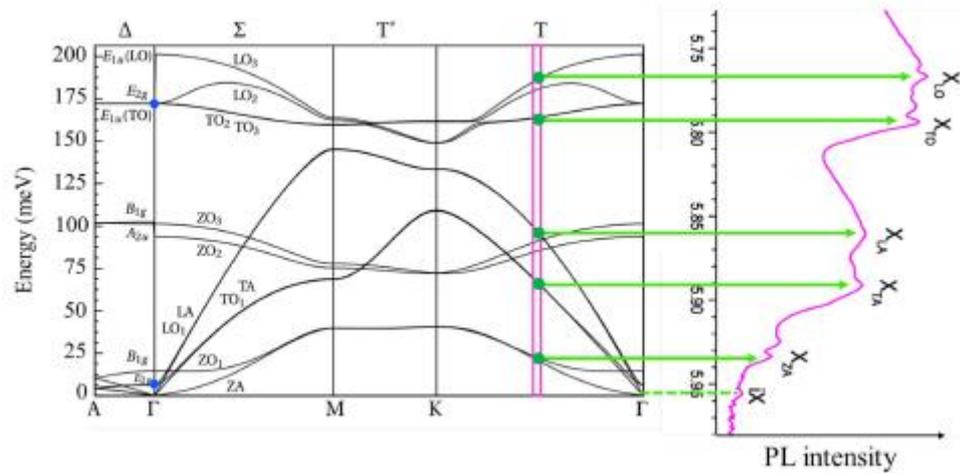
La distribution spatiale des signaux de luminescence propres aux excitons libres, défauts structuraux et défauts profonds est illustrée par les images CL S zazenregistrees sur une même zone.

À faible énergie, de l'infrarouge à l'Ultra-Violet (300nm), se trouve la région des défauts profonds et des centres colorés. Dans les échantillons monocristallins synthétisés par la technique HPHT du NIMS le centre dominant possède une raie zéro-phonon  $\alpha$  (« Zero-Phonon Line » - ZPL) observée à 302.9 nm (4.093 eV) et des répliques ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) espacées de  $\sim 196$  meV qui peuvent correspondre à un mode local de vibration ou des phonons de centre de zone. Les images CL révèlent le caractère ponctuel de ces centres de luminescence qui ont été identifiés comme sources de photons uniques. D'après des études en SIMS, l'origine de ce signal est associée à la présence de carbone.

Entre 220 et 233 nm (5.4 et 5.7 eV), on observe une série de quatre raies de luminescence, avec un maximum à 227 nm, qui apparaissent localisées spatialement en imagerie CL formant des lignes. Ces raies sont larges ( $\sim 40$  meV à 10K), elles constituent la série dite « diffuse » (bandes D) suivant la nomenclature introduite initialement par Watanabe et Taniguchi. Ces raies apparaissent après déformation plastique du cristal. Ce signal de luminescence est corrélé à la présence de défauts cristallins, dislocations et joints de grains. Ce signal pourrait provenir d'une capture des excitons libres sur ces défauts structuraux, ou d'une diffusion inter-K vallées des excitons par des phonons optiques, assistée par défaut. La luminescence intrinsèque de hBN se caractérise par un signal intense dans l'ultraviolet, un doublet à 214.8 et 213.8 nm (5.772 et 5.799 eV respectivement), et deux autres raies moins intenses à plus haute énergie : 211.3 et 210.2 nm (5.866 et 5.896 eV). Ces raies sont d'une grande finesse spectrale avec des largeurs à mi-hauteur comprises entre 13 et 4 meV pour un cristal à 10 K et constitue la série « sharp » (bandes S). La largeur de ces raies est cependant très dépendante de la température et de la polarisation de la lumière incidente lors d'expériences de photoluminescence. Ce signal est associé à la luminescence des excitons libres de hBN, il est observé de façon homogène sur l'ensemble du cristal en imagerie CL. Le caractère intrinsèque de ce signal a été confirmé par Léonard Schué en étudiant des cristaux de hBN obtenus par différentes techniques de synthèse. L'origine de ce signal fut longtemps l'objet de débat dans la communauté scientifique, d'abord attribuée à un exciton direct par Watanabe et Taniguchi du fait de la forte intensité de cette luminescence dont l'émission a pu être stimulée à forte puissance d'excitation en cathodoluminescence. Cette forte luminescence dans l'UV offre des perspectives d'usages du hBN pour notamment le stockage d'information (gravures fines) ou la purification d'eau par exemple.

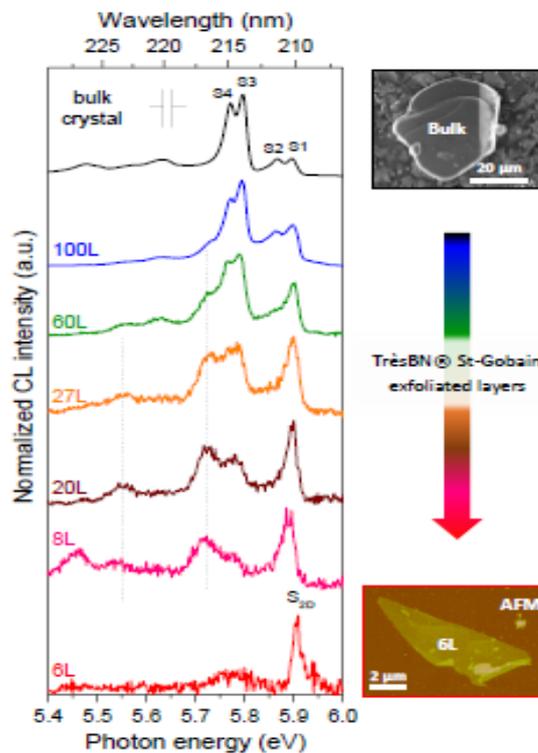
En 2016 Cassabois *et al* [18] montrent la bonne corrélation entre l'écart énergétique des raies de luminescence de hBN et les énergies des phonons au milieu de  $\Gamma$ K indiquant que cette recombinaison est celle d'un exciton indirect comme théoriquement prédit. Ils observent

aussi un faible signal de luminescence à l'énergie du niveau fondamental de l'exciton qu'ils associent à la recombinaison, interdite par conservation du moment, de l'exciton indirect sans assistance de phonons (iX).



**Figure (I.9) :** Courbes de dispersion des phonons du hBN [19] et spectre de luminescence du hBN [20].

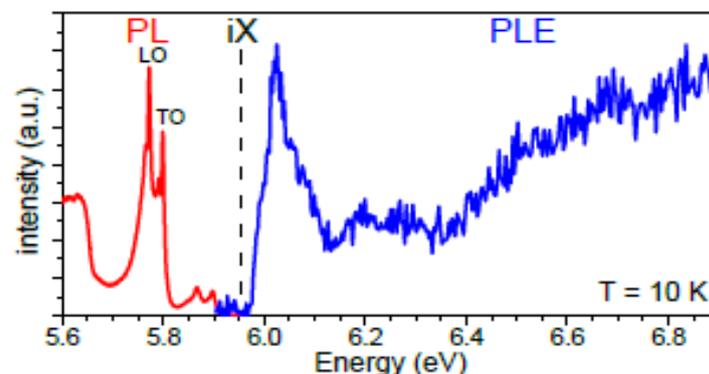
L'échelle d'énergie est la même dans les deux graphiques. Les flèches vertes indiquent l'attribution des raies de luminescence à différents phonons d'assistance.



**Figure (I.10) :** Variation du signal de luminescence de hBN en fonction de l'épaisseur des cristaux [21]

### I.4.5.3 Absorption de hBN

De multiples spectres d'absorption de hBN ont été publiés et calculés théoriquement. Tous rapportent une absorption intense ( $\sim 5 \sim 105 \text{ cm}^{-1}$  [22]) vers 6 eV. Dans la suite on présente un spectre d'excitation de la photoluminescence (PLE, acronyme anglais) obtenu sur un cristal à 10K. La PLE est une méthode spectroscopique grâce à laquelle l'intensité de photoluminescence est mesurée à une énergie fixe en fonction de l'énergie d'excitation. Le spectre de PLE représenté sur la Figure (I.11) a été enregistré au synchrotron Bessy. Le spectre de PL a été mesuré sur le même cristal au LEM – CNRS/ONERA par Aurélie Pierret durant sa thèse en 2013. La détermination de l'énergie du niveau  $iX$ , on constate que l'absence de symétrie entre l'absorption et l'émission, pourtant attendue pour un exciton indirect : le maximum d'absorption est observé à 6.025 eV soit environ 70 meV au-dessus de  $iX$ , alors que le maximum de luminescence est observé à 5.795 eV soit 160 meV au-dessous de  $iX$ . La situation est très différente de la symétrie miroir observée pour un semiconducteur à gap indirect tel que le diamant. Si la luminescence de hBN est bien dominée par la recombinaison d'un exciton indirect, l'absorption ne peut pas être interprétée comme provenant de ce même exciton [14].



**Figure (I.11) :** Comparaison du spectre de photoluminescence et d'absorption de hBN [23,24,18].

En rouge, spectre de photoluminescence (excitation 193 nm) [23]. En bleu spectre d'excitation de la photoluminescence des raies LO et TO (5.78 eV) [24]. Le niveau fondamental de l'exciton ( $iX$ ) correspondant à la valeur donnée par Cassabois *et al.* [18] est indiqué en pointillés sur la Figure.

### I.4.6 Propriétés thermique

Le nitrure de bore est reconnu pour sa bonne résistance aux chocs thermiques dans un large domaine de températures (25-2000°C), ainsi qu'une grande conductivité thermique 0.625/0.017 (w.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Cette dernière caractéristique est importante pour les applications envisagées car elle permettra la dissipation de la chaleur en cas d'utilisation à plus haute température [25].

### I.5 Structure de bandes électroniques du h-BN

La structure de bandes du h-BN est déterminée par l'organisation cristalline en nid d'abeille de ses différents atomes qui due à l'hybridation sp<sup>2</sup> peut être traitée en deux sous-réseaux [26,27,28]. Les 12 électrons de la maille unitaire (5 électrons pour le bore et 7 électrons pour l'azote) sont distribués entre 4 orbitales atomiques 1s et les 16 orbitales hybridées sp<sup>2</sup>. Le remplissage des états de plus basse énergie donne 4 électrons dans le niveau de cœur 1s, 6 électrons dans les états liants formant la bande sigma (3 liaisons par atomes) et les 2 électrons restant dans les états liants formant la bande π, il est possible de déterminer l'origine et la valeur de la bande interdite dans le h-BN monocouche. La relation de dispersion pour la monocouche de BN est la suivante :

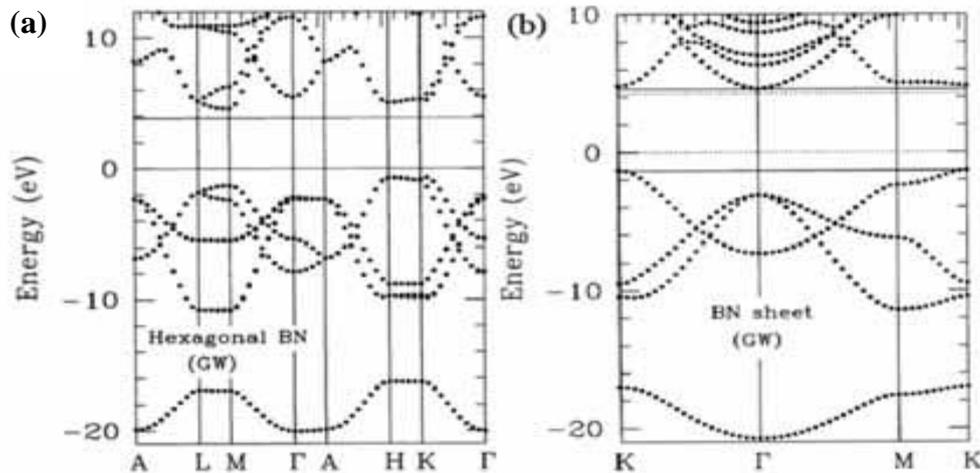
$$E_{\pm} = \epsilon_{+} \pm \sqrt{\epsilon^2 + \left| -t \sum_i e^{ik\delta_i} \right|^2} \quad (I.1)$$

Les points K et K' de la zone de Brillouin hexagonale sont solution d'un rapprochement maximal entre les solutions liantes et anti-liantes avec un écart maximal correspondant à la bande interdite :

$$E_G = 2\epsilon_- = \epsilon_A - \epsilon_B$$

Il est intéressant de noter que dans le cas du graphène ou  $\epsilon_A = \epsilon_B$ , la bande de conduction et la bande de valence se touchent aux points K et K'. Les structures de bande théoriques du h-BN massif et monocouche sont présentées sur la figure (I.12). Les calculs ab-initio de type GW [29] montrent un alignement indirect entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction situés aux points K et M de la zone de Brillouin. Dans le cas BN monocouche, l'alignement entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est direct et situé au point K de la zone de Brillouin. Ces calculs

prédissent donc que le hBN massif est un semi-conducteur à grand gap. Il présente un gap indirect à 5.80 eV et gap direct à 6.28 eV. Pour la monocouche, le gap devient direct à 7.25 eV.



**Figure (I.12) :** Structure de bande théoriques de h-BN massif (a) et monocouche (b) dans les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin hexagonale [29].

## I.6 Méthodes de synthèse de nitrure de bore

Le nitrure de bore n'étant pas disponible dans la nature, il doit être synthétisé. Plusieurs stratégies sont explorées par les chercheurs et suivant les techniques employées le BN se présente sous deux formes principales : cristaux massifs (épaisseur supérieure à plusieurs microns) et cristaux fins sur substrat (de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseurs jusqu'à la monocouche).

### I.6.1 A haute pression et haute température

Les premiers à synthétiser des cristaux de hBN de grande qualité cristalline et pureté en 2004 sont Kenji Watanabe et Takashi Taniguchi du "National Institute for Materials Science" (NIMS) au Japon [16,30].

La synthèse de ces cristaux est réalisée à haute température et haute pression (HPHT), typiquement 5 GPa et 1500-1750 °C, et repose sur une mise en solution de nitrure de bore et de baryum ( $Ba_3B_2N_4$ ). Le résultat de cette synthèse est un polycristal de l'ordre de quelques millimètres dans les trois directions de l'espace, dont les monocristaux sont de plusieurs centaines de microns environ. Les analyses SIMS [30] révèlent une faible contamination au

carbone et à l'oxygène à 1018 atomes/cm<sup>3</sup>. Les cristaux ainsi obtenus sont les cristaux de référence de hBN.

Depuis une autre méthode a été mise en place qui est une méthode à pression atmosphérique et haute température (APHT) qui consiste en la mise en solution du bore dans différents métaux sous atmosphère azoté vers 1500 °C. Ces cristaux de quelques dizaines de microns d'épaisseur sont aussi d'une bonne pureté et qualité cristalline [31, 32].

### **I.6.2 En phase vapeur**

La synthèse de nitrure de bore par "Chemical Vapor Deposition" (CVD), dépôt chimique en phase vapeur, est une méthode très intéressante pour l'industrialisation de dispositifs 2D puisqu'elle permet, une fois maîtrisée, l'obtention de cristaux d'épaisseur contrôlée sur de larges surfaces.

Les échantillons synthétisés par CVD ont été réalisés à l'Onera par Amandine Andrieux-Ledier (Onera - DPHY) et Henri Prévost (LEM), ingénieur de recherche et doctorant respectivement. Cette synthèse se déroule dans une enceinte conçue à l'Onera. Le gaz précurseur utilisé est la borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Katchem, > 98 %) avec de l'hydrogène comme gaz porteur. La synthèse est effectuée sur un substrat de nickel. Le substrat polycristallin dans cette thèse, est d'abord pré-recuit à 600 °C sous vide pendant 90 minutes. Après retour à l'ambiante le substrat est chauffé à nouveau jusqu'à 1000 °C pendant 30 min avec un flux d'hydrogène de 50 sccm à partir de 600°C. Ces conditions sont maintenues avec en plus un apport de borazine (2.5 sccm) pendant 20 min. Finalement la chambre est refroidie lentement (13°C/minute). On obtient ainsi un lm de BN en hybridation sp<sup>2</sup>.

La croissance en épitaxie par jets moléculaires (MBE) est une technique alternative à la CVD qui se développe pour la synthèse des matériaux 2D. Elle est utilisée pour la croissance des TMDs [33], du graphène et de hBN [34]. Elle est réalisée généralement dans des conditions d'ultra vides ce qui permet une caractérisation in-situ par diffraction d'électrons lents (LEED) ou spectroscopie Auger par exemple. La MBE est envisagée pour la synthèse d'hétérostructures 2D in-situ par croissances successives des différents matériaux.

### **I.6.3 avec un polymère pré-céramique**

Une autre approche pour la synthèse de BN est la voie polymère précéramique (“Polymer Derived Ceramics”, PDC). Le processus de synthèse a été mis en place au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) à Lyon [35,36].

La première étape de cette synthèse consiste en l’obtention de borazine à partir de la réaction entre sulfate d’ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et tétrahydroborate de sodium (NaBH<sub>4</sub>). La borazine ainsi obtenue est condensée en autoclave autour de son point d’ébullition (53°C) et forme du polyborazylène (PBN), un liquide visqueux et transparent. Du nitrure de lithium (Li<sub>3</sub>N) est ajouté au PBN sous argon à 200°C pendant une heure. Le produit de cette réaction est ensuite chauffé pendant une heure à 1400 °C pour former finalement une poudre blanche de BN. Cette poudre est le matériau de base pour la fabrication de hBN par frittage flash (“Spark Plasma Sintering”, SPS) [37] au LMI.

### **I.7 Applications**

Enfin, il est aussi important de noter que la somme unique de ces propriétés fait que le nitrure de bore hexagonal est présenté dans un large domaine applicatif non limité à la tribologie.

Par exemple, sous forme de poudre, h-BN est utilisé dans la cosmétique, les peintures ou les ciments dentaires. Les fibres de nitrure de bore sont quant à elles utilisées pour la réalisation de composites thermo structuraux utilisés dans l’aérospatiale.

La poudre de nitrure de bore peut être appliquée sur des plaques revêtues de cuivre, du gel de silice, de la graisse de silicone, de l’adhésif thermique, etc. dans l’industrie de la conductivité thermique. L’utilisation principale de la poudre de nitrure de bore est sa conductivité thermique élevée, son isolation élevée, sa faible propriété diélectrique, sa légèreté et sa difficulté à décanter, son excellente stabilité chimique et d’autres caractéristiques de performance. En outre, la poudre de nitrure de bore est également très populaire dans le domaine des cosmétiques, avec son pouvoir lubrifiant supérieur, peut fabriquer des cosmétiques utilisés pour obtenir une ductilité et une brillance assez bonnes.

Deuxièmement, le revêtement, les formulations de revêtement pour différentes industries de l’aluminium, du titane, du cuivre et de leur industrie de moulage d’alliage, le démoulage, la lubrification, l’oxydation à haute température et d’autres aspects d’excellente performance, est le meilleur produit pour remplacer les revêtements à haute pollution tels que le lait de

graphite; En tant qu'agent de démoulage pour le cintrage à chaud du verre et le traitement des lentilles optiques, il peut améliorer considérablement le taux de qualification du moulage.

Enfin, la céramique. Parce que les céramiques de nitrure de bore héritent des excellentes propriétés du matériau lui-même, avec une bonne résistance à la chaleur, une stabilité thermique, une conductivité thermique, un pouvoir lubrifiant, de sorte qu'il peut être utilisé pour fabriquer des semi-conducteurs de fusion de creuset et des récipients métallurgiques à haute température, des pièces isolantes à dissipation thermique semi-conductrice, des roulements à haute température, des bagues thermocouples et des moules de formage de verre. En outre, il peut également être utilisé avec d'autres matériaux pour préparer des céramiques composites [38].

## REFERENCES

- [1] W. H. Balmain, "Bemerkungen ber die Bildung von Verbindungen des Bors un d Siliciums mit Stickstoff un d gewissen Metallen," J. fr Prakt. Chemie, vol. 27, no. 1, pp. 422–430, Jan. 1842.
- [2] P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, "Two-dimensional van der Waals materials," Phys. Today, vol. 69, no. 9, pp. 38–44, 2016.
- [3] N. Chaabane, these « Etudes des proprites structurales et electronique des nabo tube h-BN », Universite Saad Dahleb Blida1(2020).
- [4] Wentrof R.H.J.Chem.Phys.1957, 26.
- [5] K. Watanabe and T. Taniguchi. Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application. International Journal of Applied Ceramic Technology, 8(5) :977–989, 2011. doi :10.1111/j.1744-7402.2011.02626. x.
- [6] V. L. Solozhenko, I. A. Petrusha, and A. A. Svirid. Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride. High Pressure Research, 15(2) :95–103, 1996. doi : 10.1080/08957959608240463.
- [7] R.S. Pease. An X-ray study of boron nitride. Acta Cyst, 5 : 356, 1952
- [8] O. Mouhoub, « propriétés structurales et électronique de graphene, du nitrure de bore hexagonal et leur hétérostructure », University Paris Diderot (2018).
- [9] W. AGGOUNE, these «Optical excitations of selected van der Waals heterostructures investigated by many-body perturbation theory», Universté Bejaia (2018).
- [10] J. Zupan. Energy Bands in Boron Nitride and Graphite. Physical Review B, 6(6) :2477, 1972.
- [11] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, and M. Alouani. Huge Excitonic E\_ects in LayeredHexagonal Boron Nitride. Physical Review Letters, 96 :026402, 2006.
- [12] R. T. Paine; C. K. Narula. Synthetic routes to BN. Chem. Rev., 90 :73, (1990).
- [13] I Stenger, L Schué, M Boukhicha, B Berini, B Plaçais, A Loiseau, and J Barjon. Low frequency raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals. 2D Materials, 4(3) :031003, jun 2017. doi : 10.1088/2053-1583/aa77d4.
- [14] A. PLAUD, Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et d'hétérostructures 2D, université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, GEMaC, 78000, Versailles, France (2020).

- [15] A. I. Lukomskii, V. B. Shipilo, and L. M. Gameza. Luminescence properties of graphite-like boron nitride. *Journal of Applied Spectroscopy*, 57(1-2) :607–610, jul 1992. Doi : 10.1007/bf00667655.
- [16] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3(6) :404–409, may 2004. doi: 10.1038/nmat1134.
- [17] Wei Yang, Simon Berthou, Xiaobo Lu, Quentin Wilmart, Anne Denis, Michael Rosticher, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Gwendal Fève, Jean-Marc Berroir, Guangyu Zhang, Christophe Voisin, Emmanuel Baudin, and Bernard Plaçais. A graphene zener–klein transistor cooled by a hyperbolic substrate. *Nature Nanotechnology*, 13(1) :47–52, nov 2017. doi : 10.1038/s41565-017-0007-9.
- [18] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*, 10(4) :262–266, jan 2016. doi : 10.1038/nphoton.2015.277.
- [19] K. H. Michel and B. Verberck. Phonon dispersions and piezoelectricity in bulk and multilayers of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 83(11) :115328, mar 2011. doi : 10.1103/physrevb.83.115328.
- [20] Phuong Vuong. Optical spectroscopy of boron nitride heterostructures. PhD thesis, Université de Montpellier, 2018.
- [21] Léonard Schué, Bruno Berini, Andreas C. Betz, Bernard Plaçais, François Ducastelle, Julien Barjon, and Annick Loiseau. Dimensionality effects on the luminescence properties of hBN. *Nanoscale*, 8 (13) :6986–6993, 2016. doi : 10.1039/c6nr01253a
- [22] A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 13(12) :5560–5573, jun 1976. Doi : 10.1103/physrevb.13.5560.
- [23] Aurélie Pierret. Propriétés structurales optiques de nanostructures III-N semiconductrices à grand gap : Nano\_Is d’AlxGa1-xN synthétisés par épitaxie par jets moléculaires et nanostructures de nitrure de bore. PhD thesis, Université Paris 6 - UPMC, 2013.
- [24] L. Museur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kanaev. Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride single crystal. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 5(5-6) :214–216, may 2011. doi : 10.1002/pssr.201105190.
- [25] Y. Sheng, Thèse « élaboration de revêtements de nitrure (h-bn et si3n4) par pyrolyse de polymère pré-céramique. Caractérisations chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques », Université de Lyon.

- [26] Ohiba , N. , Miwa , K. , Nagasako , N. & Fukumoto , A. First - principles study on structural, dielectric , and dynamical properties for three bn polytypes . *Physical Review B* 63, 115207 (2001) .
- [27] MacNaughton , J. et al . Electronic structure of boron nitride single crystals and films. *Physical review B* 72, 195113 (2005) .
- [28] Slotman , G. & Fasolino , A. Structure , stability and defects of single layer hexagonal bn in comparison to graphene . *Journal of Physics : Condensed Matter* 25, 045009 (2012)
- [29] Blase , X. , Rubio , A. , Louie . S. G et Cohen, M. L. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems; *Physical review B* 51 6868 (1995).
- [30] T. Taniguchi and K. Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using ba–BN solvent. *Journal of Crystal Growth*, 303(2) :525–529, may 2007. doi : 10.1016/j.jcrysgro (2006).
- [31] Y. Kubota, K.Watanabe,O. Tsuda, and T. Taniguchi. Deep ultraviolet light – emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 317 :932–934, (2007).
- [32] Y. Kubota, K.Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi. Hexagonal boron nitride single crystal growth at atmospheric pressure using Ni-Cr solvent. *Chemistry of Materials*, 20(5) :1661, (2008).
- [33] K. Zhang, Y.-C. Lin, and J.A. Robinson. Synthesis, properties, and stacking of two-dimensional transition metal dichalcogenides. In *Semiconductors and Semimetals*, pages 189–219. Elsevier, (2016). doi :10.1016/bs.semsem.2016.04.005.
- [34] Joao Marcelo Jordao Lopes and Dominique Vignaud. Molecular beam epitaxy of graphene and hexagonal boron nitride. In *Molecular Beam Epitaxy*, pages 487–513. Elsevier, 2018. doi : 10.1016/ b978-0-12-812136-8.00023-2
- [35] S. Yuan, B. Toury, C. Journet, and A. Brioude. Synthesis of hexagonal boron nitride graphene-like few layers. *Nanoscale*, 6(14) :7838–41, (2014). doi : 10.1039/c4nr01017e.
- [36] Yangdi Li. Innovative synthesis and characterization of large h-BNsingle crystals: from bulk to nanosheets. PhD thesis, Université de Lyon, (2019)
- [37] S. Yuan, S. Linas, C. Journet, P. Steyer, V. Garnier, G. Bonnefont, A. Brioude, and B. Toury. Pure & crystallized 2D Boron Nitride sheets synthesized via a novel process coupling both PDCs and SPS methods. *Scientific Reports*, 6 :20388, 2016. doi : 10.1038/srep20388.

[38] Singyo, Nitrure de bore et ses principales applications, apr 21, 2022, vue : 104  
[https : www. fr. syindustrialceramics.com](https://www.fr.syindustrialceramics.com)

---

# *Chapitre II*

## *La théorie de la fonctionnelles de la densité*

---

## II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont liées à la compréhension et à l'explication des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. Les méthodes ab initio visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) découverte par W. Kohn en 1965[1], il est devenu possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système solide, ce qui a permis de définir la géométrie des structures d'ont on peut déterminer les différentes propriétés physiques en fonction de la densité.

## II.2 L'équation de Schrödinger

L'étude des propriétés physiques d'un solide ou molécule est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger [2] :

$$\hat{H}\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}, t) = E\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (II.1)$$

$\hat{H}$ : L'opérateur Hamiltonien du système.

$\psi$  : La fonction propre du système

$\hat{H}$ : L'Hamiltonien du system en interaction est donné comme suite :

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{T}_{nucl} + \hat{V}_{elec-elec} + \hat{V}_{elec-nucl} + \hat{V}_{nucl-nucl} \quad (II.2)$$

Avec :

$\hat{T}_{nucl}$  est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{elec}$  est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{nucl-elec}$  est Interaction répulsive (électron – noyaux)

$\hat{V}_{elec-elec}$  est Interaction répulsive (électron – électron)

$\hat{V}_{nucl-nucl}$  est Interaction répulsive (noyaux- noyaux)

L'équation de Schrödinger indépendante de temps dans sa forme complète s'écrit :

$$[\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}]\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}) = \epsilon \psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (II.3)$$

avec  $\epsilon$  est l'énergie de système, décrite par :  $(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\})$

Les termes de l'Hamiltonien donner comme suite :

$$\hat{T}_n = \sum_J^M -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_J}^2}{2M_n} \quad (II.4)$$

$$\hat{T}_e = \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2M_e} \quad (II.5)$$

$$\hat{V}_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (II.6)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II.7)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (II.8)$$

$M_e$  : la masse d'électron.

$M_n$  : la masse de noyaux.

$e$  : la charge de électron.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$R_i, R_j$  : définissent les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

$Z_i, Z_j$  : sont les nombres atomiques des noyaux.

L'équation de Schrödinger contient un grand nombre de variables. Il est difficile de la résoudre c'est pour ça nous avons besoin d'utiliser des autres approximations pour alléger les calculs.

### II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] appelée approximation adiabatique permet de réduire l'Hamiltonien du système précédent (II.2) comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{elec-elec} + \hat{V}_{ext} \quad (II.9)$$

Où  $\hat{V}_{ext}$  décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et son noyau

Du fait que la masse des électrons est très faible par rapport à celle des noyaux ( $M_n = 1800 M_e$ ), l'application du principe d'inertie implique que le mouvement des noyaux devienne très lent par rapport à ceux des électrons. Basée sur cette idée, l'approximation de BO considère que le mouvement des noyaux est immobile, c'est-à-dire, que leurs positions deviennent fixes ( $R = cste$ ) et les électrons en mouvement permanente, ce qui permet le

découplage des mouvements d'électrons à ceux des noyaux, Il résulte de cette approximation que l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux devient nul et le potentielle noyaux– noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante.

L'équation de résultante de cette approximation est purement électronique, malgré qu'elle soit bien réduite par rapport à celle de départ (II.1), sa résolution analytique ou numérique pour les atomes lourds est impossible à réaliser, ce qui nécessite le passage par autres approximations.

## II.4 L'approximation de Hartree

En 1928, [4] Hartree proposa son model, Ceci considère que chaque électron se déplace indépendamment des autres électrons dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. La fonction d'onde résultante de cette approximation est décrite comme un produit de toutes les fonctions monoélectroniques.

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (II.10)$$

La fonction d'onde monoélectronique satisfait l'équation :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (II.11)$$

$V_{eff}$  : représente le potentiel effectif il s'écrit comme suit :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-n}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (II.12)$$

Le premier terme  $V_{e-n}(\vec{r})$  décrit l'énergie potentiel électron-noyau et le seconde terme  $V_H(\vec{r})$  représente terme de Hartree qui décrit l'interaction d'un électron avec une distribution des charges électroniques négative, sa forme intégrale est donnée par :

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{r-r'} \quad (II.13)$$

Les fonctions d'ondes obtenues de l'équation (II.11) permet d'obtenir une nouvelle densité électronique

$$\rho(r') = \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (II.14)$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue à partir l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(R) = \frac{-\rho(r')}{\varepsilon_0} \quad (II.15)$$

$\varepsilon_0$  : la constante diélectrique du vide.

## II.5 Approximation de Hartree-Fock

Les résultats obtenus par le modèle de Hartree sont quantitativement éloignés des résultats expérimentaux, pour remédier ceci, Fock, en 1930 [5] proposa son modèle en ajoutant un terme supplémentaire qui prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde, en effet, cette antisymétrie est le résultat de la séparation spatiale entre les électrons de même spins (principe Pauli).

Les fonctions d'ondes de Hartree dans cette approximation s'écrivent sous forme d'un déterminant de Salter comme suit :

$$\varphi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (II.16)$$

Avec  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : est une constante de normalisation. On obtient ainsi les équations de *Hartree-Fock* :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext} + U_i(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) + V_{exch} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (II.17)$$

Avec  $V_{exch}$  est le terme d'échange, définit par :

$$V_{exch} \varphi_i(\vec{r}) = -\sum_j \int d\vec{r}_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi^*(\vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_j) \varphi_j(\vec{r}_i) \delta_{s_i s_j} \quad (II.18).$$

L'utilisation de l'approximation Hartree-Fock a conduit vers des résultats différents comparés à ceux expérimentaux, car l'énergie est toujours supérieure à celle obtenu expérimentalement. A la seule exception du gaz d'électron libre, les équations de Hartree et Fock sont complètement insolubles, ceux-ci sont dû à la complication introduite par le terme d'échange. La théorie de la fonctionnelle de la densité est venue apporter une réponse pratique à cette lacune.

## II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps [7]. Le concept fondamental de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de sa densité.

L'idée d'utiliser la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  comme une variable de base a été proposée pour la première fois par [7] Thomas-Fermi en 1927, pour traiter la densité électronique d'un gaz homogène.

En 1964 Hohenberg-kohn [1] ont donné une véritable formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité. En reliant l'énergie de l'état fondamental par sa densité de façon unique. Un an après, la DFT a été développée par Kohn et Sham en 1965 [8], l'idée fondamentale est de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. La DFT est basée sur deux théorèmes.

### II.6.1 Théorie de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [9,10]. Les deux théorèmes sont comme suit :

- **Premier théorème** : l'énergie totale du système à l'état fondamental est fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (II.19)$$

Ce théorème met en compte sa connaissance unique entre la potentiel externe et la densité électronique par ce que celle-ci fixe le nombre d'électrons, pour un système donné, le terme d'énergie s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e,e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e,n}[\rho(\vec{r})] \\ &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (II.20)$$

Avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (II.21)$$

Qui est la fonctionnelle de Hohenberg – kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

- **Deuxième théorème** : l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  :

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (II.22)$$

Hohenberg et kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$  qui est à la base des toutes autres propriétés physiques ; l'énergie de

l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est obtenue en utilisant le principe variationnel.

## II.6.2 Equations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [8] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique :

### - Première approximation

Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction. Cette correspondance entre système d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences.

L'énergie cinétique ( $T_e[\rho(\vec{r})]$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ ) des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées en de parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique ( $T_e^{ind}[\rho(\vec{r})]$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants, et l'énergie coulombienne classique ( $V_{e,e}^{cla}[\rho(\vec{r})]$ ) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree,  $V_H[\rho(\vec{r})]$ . Le reste, énergies cinétique et potentielle non-classiques, a été regroupé dans une quantité appelée : énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . Alors,  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  pour ce système s'écrit :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e^{ind}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II.23)$$

La fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree  $V_H[\rho(\vec{r})]$ , est une énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique, c'est-à-dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (II.24)$$

et

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = (T_e[\rho(\vec{r})] - T_e^{ind}[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \quad (II.25)$$

Malheureusement, il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie.

- Deuxième approximation

La formulation exacte de l'énergie cinétique,  $T$ , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (II.26)$$

Où les  $\varphi_i$  sont les spin-orbitales naturelles et  $n_i$  leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition :  $0 \leq n_i \leq 1$ .

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg–kohn, une fonctionnelle de la densité :

$$T_e^{ind}[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (II.27)$$

Cette équation n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde déterminant a les décrivant un système à  $N$  orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ( $n_i = 1$  pour les  $N$  orbitales et  $n_i = 0$  pour le reste).

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger « monoélectroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (II.28)$$

avec

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.29)$$

-La seconde utilise ce potentiel effectif dans le  $N$  équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\varphi_i(\vec{r})$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (II.30)$$

- la troisième indique comment accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.31)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

On peut résumer le développement des équations de kohn-sham dans Figure (II.1) ci-dissout :

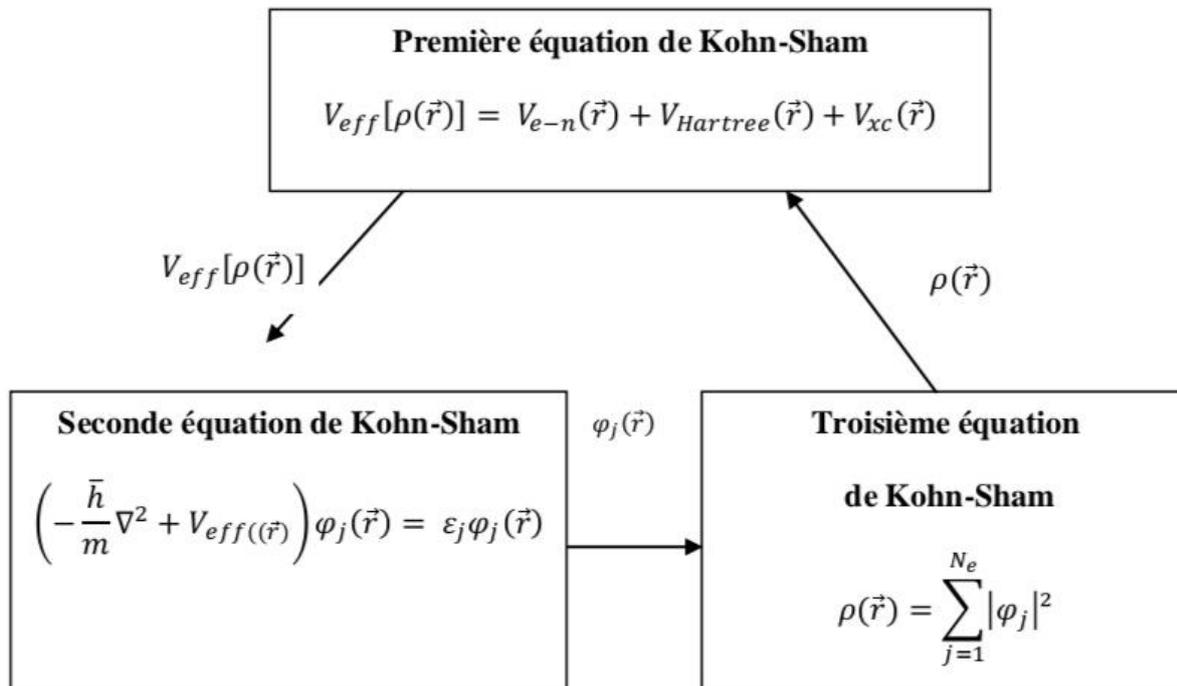


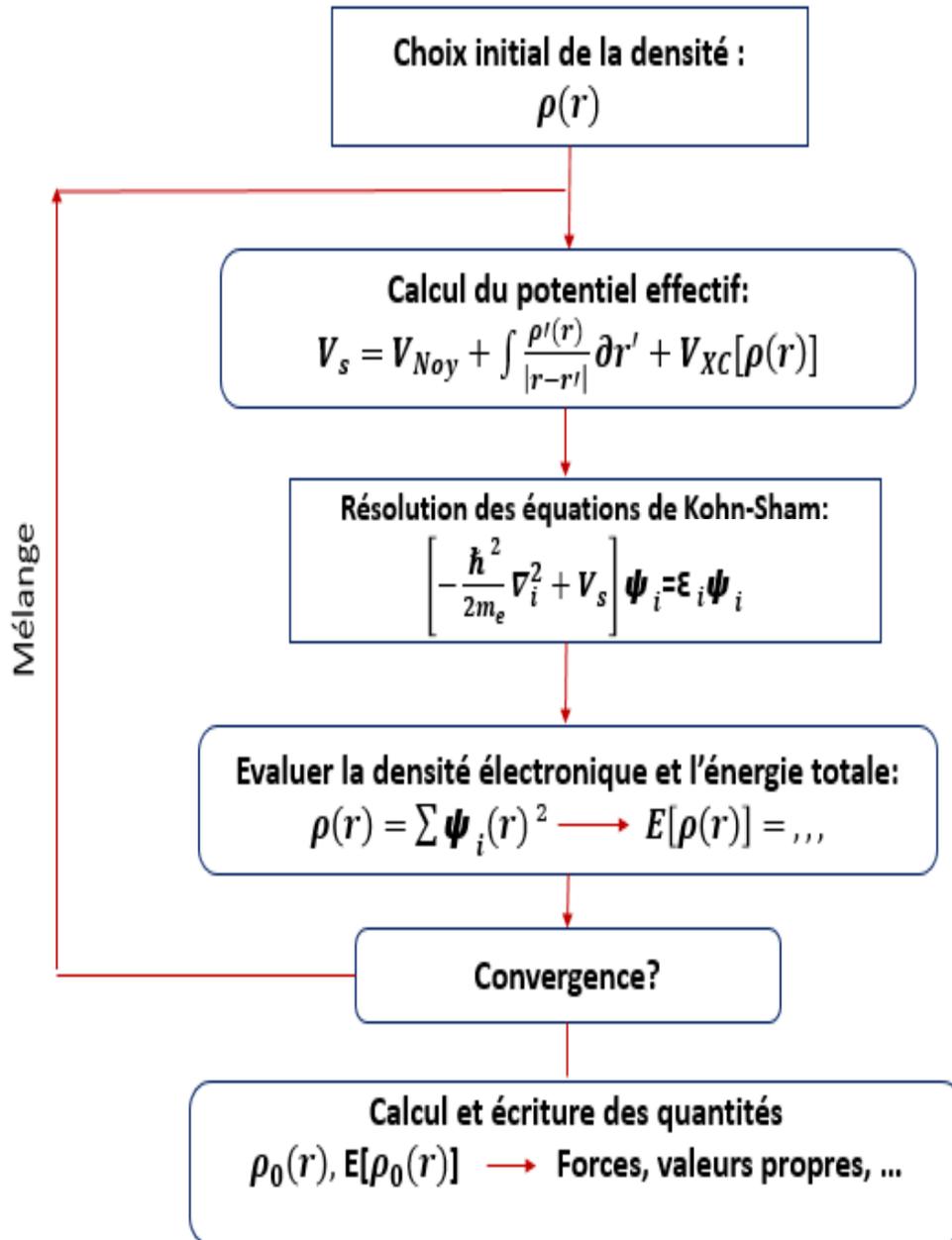
Figure (II.1) : Organigramme des équations de Kohn et Sham.

**Remarque :** la partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne du au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergies cinétique deux électrons d'état de spin différent sont séparés.

## II.7 Implémentation de la DFT

Les choix d'implémentation de la DFT, représentés sur la Figure (II.2), concernent les quatre parties principales de l'équation, à savoir :

- L'énergie cinétique : qui peut être traitée de manière non-relativiste pour les éléments relativement légers et relativiste pour les éléments lourds.
- Le choix du potentiel : Qui dépend du choix de la base utilisée pour décrire le système.



**Figure (II.2)** : Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham [11].

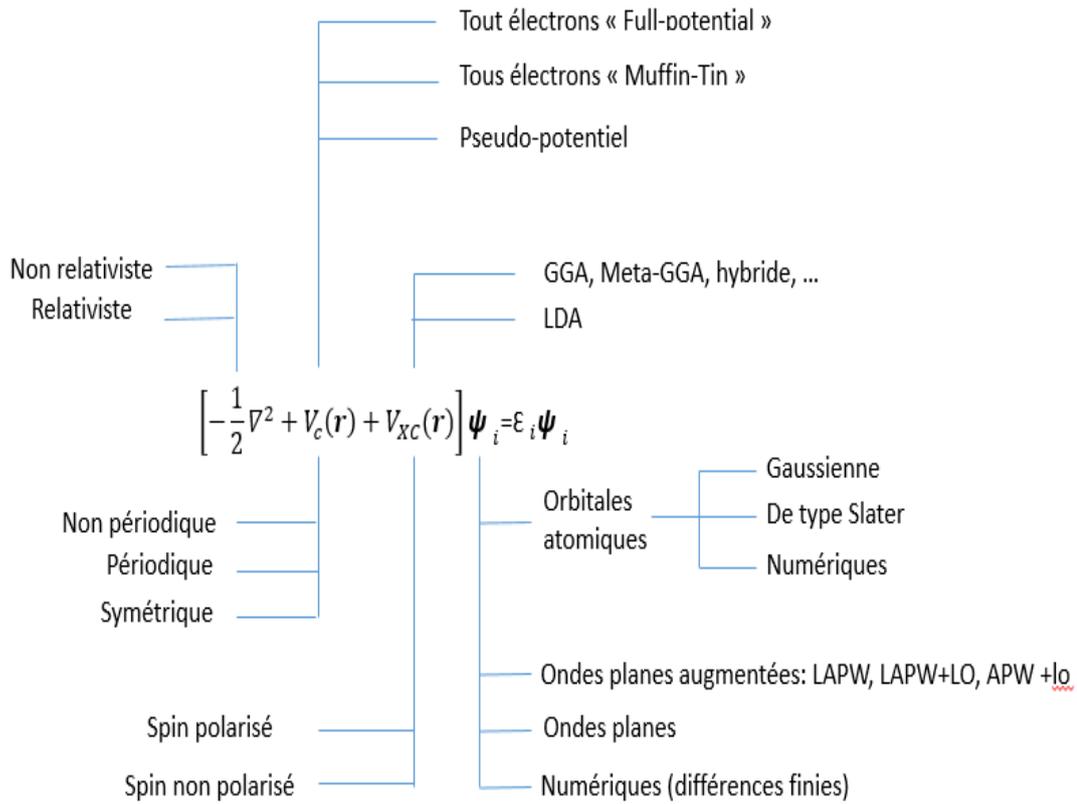


Figure (II. 3) : Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT [11].

## II.8 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

### II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale [12], défini en un point  $\vec{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\vec{r}$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité ( $\vec{r}$ ), il sera associé à un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électron de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation totale

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors en fonction de l'échange et corrélation par particules  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  telle que :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.32)$$

Les valeurs  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.33)$$

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme. Elle fournit généralement des accords satisfaisant avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases.

## II.8.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, non uniforme et non locale. La fonctionnelle du gradient généralisé permet de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets [13].

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient,  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons, et elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.34)$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme.

## II.9 Pseudo-potentiels

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait que : les atomes qui composent un cristal sont entourés par plusieurs couches électroniques. De fait que la résolution des équations de kohn-sham pour des atomes à  $N$  électrons se fait par deux approches : les méthodes dites « tout électron » et les méthodes pseudo-potentiels, la majorité des physiciens utilisent ce qu'on appelle les pseudo-potentiels ab-initio. Il existe deux types de pseudo-potentiels, on peut les distinguer à partir de la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. Dans notre étude nous allons utiliser pseudo-potentiels à norme conservée.

### II.9.1 Pseudo-potentiels à norme conservée [14]

Dans ce genre de pseudo-potentiel, la norme doit être conservée et la charge à l'intérieur du rayon de coupure  $r_c$  est identique. Autrement dit, il faut que la charge à l'intérieur de rayon de coupure  $r_c$  soit la même, la fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence, de plus la norme de la pseudo-fonction d'onde doit aussi être la même que celle de la fonction d'onde du système total « tout électrons ». Tout cela se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_l^{pp}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{n,l}(r)]^2 \quad (II.35)$$

Avec  $R_{n,l}(r)$  représente la partie radiale de l'orbitale atomique,  $R_l^{pp}(r)$  est une pseudo-fonction d'onde.

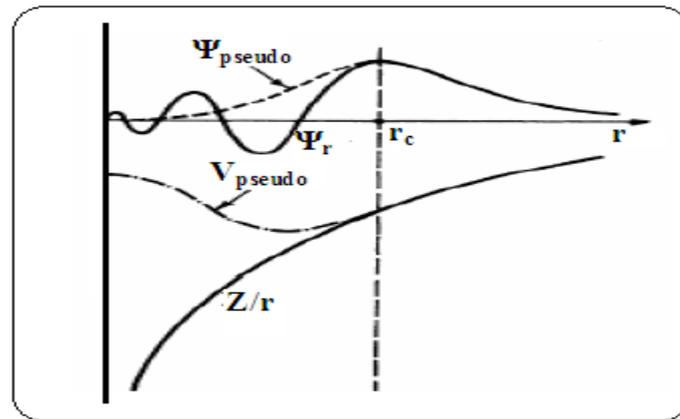
Les deux fonctions d'ondes doivent satisfaire les conditions suivantes :

$$R_l^{pp}(r) = R_{n,l}(r) \quad r > r_c \quad (II.36)$$

Les valeurs propres de  $R_l^{pp}(r)$  et  $R_{n,l}(r)$  sont égales :

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l$$

La forme de la fonction d'onde est  $R_l^{pp}(r)$  choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes [15] à l'intérieure de la sphère de rayon  $r_c$ , la forme de pseudo-potentiel est représentée dans la figure suivante :



**Figure (II.4) :** Forme d'un pseudopotential et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [15].

### II.9.2 Pseudo-potential ultra-doux ou ultra-soft

L'énergie de coupure très élevée est nécessaire pour d'écrire les orbitales liantes, l'utilisation des pseudos potentiels a norme conservée est très coûteuse, par contre le pseudo potentiel ultra-doux ne respectent pas la conservation de la norme ou les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés USPP (Ultra-Soft Pseudo Potentiel), mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de  $r_c$ . Afin de permettre ce dernier point la contrainte de norme est abandonnée, leurs avantages principaux, par rapport à ceux norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'onde planes inférieure et donc une énergie de coupure également très inférieure.

## II.10 Outils numériques

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure électroniques des solides. Celles-ci possèdent des avantages et inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations), pour obtenir les résultats les plus pertinents possibles (importantes), Les méthodes de simulation qu'on a utilisées sont les méthodes ab-initio, cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le programme qu'on a appliqué pour réaliser nos calculs est le programme Quantum espresso.

### II. 10.1 QUANTUM ESPRESSO

Une suite de codes open source pour le calcul de structures électroniques et la modélisation de matériaux à l'échelle atomique ou microscopique. Les codes sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, les ondes planes et les pseudopotentiels. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super cellules. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW [16]. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

### II.10.1.1 Utilisation

Pour utiliser la suite Quantum ESPRESSO, vous devez charger un module (voir Utiliser un module). Utilisez `module avail quantum.espresso` ou `module spider quantum.espresso` pour voir les versions disponibles. Chargez le module avec, par exemple

```
module load quantum.espresso/6.6.
```

### II.10.1.2 Simulations de base

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés [17,18], et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons phonons, spectres infrarouges ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans notre travail nous avons utilisé Pw-scf pour calculer les propriétés structurales et électroniques de nitrure de bore hexagonale massif et monocouche et bicouche.

### II.10.1.3 PWscf

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-potentiel et ondes planes [19].

L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [20], l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul. L'optimisation structurale (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de Broyden\_Fletcher\_Goldfarb\_Shanno (BFGS), et peut impliquer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive.

(a)

(b)

<pre> 1 &amp;control 2   calculation = 'scf' 3   restart_mode='from_scratch', 4   verbosity='high', 5   prefix='b-hbn', 6   pseudo_dir = '/home/Lydia/Documents/qe-7.0-ReleasePack/qe-7.0/pseu 7   outdir='./' 8 9 / 10 &amp;system 11  ibrav= 4 12   celldm(1) = 4.7177372151 13   celldm(3) = 7.693031287 14   nat= 4 15   ntyp= 2 16   ecutwfc = 90.0 17   occupations = 'fixed' 18   smearing = 'm-p', 19 20 / 21 &amp;electrons 22   mixing_mode = 'plain' 23   mixing_beta = 0.7 24   conv_thr = 1.0d-8 25 / 26 ATOMIC_SPECIES 27 B 10.0 B-PBE.upf 28 N 14.0 N-PBE.upf 29 ATOMIC_POSITIONS {crystal} 30 N    0.666666667  0.333333333  0.000000000 31 B    0.333333333  0.666666667  0.000000000 32 N    0.666666667  0.333333333  0.173410261 33 B    0.333333333  0.666666667  0.173410261 34 K_POINTS automatic 35 7 7 1 0 0 0 </pre>	<pre> 1 &amp;control 2   calculation = 'vc-relax' 3   restart_mode='from_scratch', 4   verbosity='high', 5   prefix='b-hbn', 6   pseudo_dir = '/home/Lydia/Documents/qe-7.0-ReleasePack/qe-7.0/pseudo/' 7   outdir='./' 8   nstep =4000 9   tstress = .true. 10  tprnfor = .true. 11  forc_conv_thr = 3.89D-5 12 / 13 &amp;system 14  ibrav= 4 15   celldm(1) = 4.7177372151 16   celldm(3) = 7.693031287 17   nat= 4 18   ntyp= 2 19   ecutwfc = 90.0 20   occupations = 'fixed' 21   smearing = 'm-p', 22   vdw_corr='TS', 23 / 24 &amp;electrons 25   mixing_mode = 'plain' 26   mixing_beta = 0.7 27   conv_thr = 1.0d-8 28 / 29 &amp;IONS 30   ion_dynamics='bfgs', 31 / 32 &amp;CELL 33   cell_dynamics='bfgs', 34   cell_dofree='2Dxy' 35 / 36 ATOMIC_SPECIES 37 B 10.0 B-PBE.upf </pre>
--	---

Figure (II.5): Quantum Espresso input file, (a) calcul scf, (b) relaxation

Pour visualiser la structure cristallines et moléculaires nous avons utilisé le code XCySDen

## II.10.2 XCrySDen

Programme de visualisation de structures cristallines et moléculaires destiné à tracer les isosurfaces et les contours qui peuvent être superposés sur les structures cristallines. Il fonctionne sous GNU/Linux [21]. Nous l'avons utilisé dans ce manuscrit pour générer et visualiser les empilements qui ont été trouvés dans h-BN, pour mesurer les paramètres des mailles cristallines et les distances entre les types d'atome présentés (atome de bore et d'azote) et les distances intercouches, et pour trouver les points de hautes symétries nécessaires pour les calculs de structures de bandes.

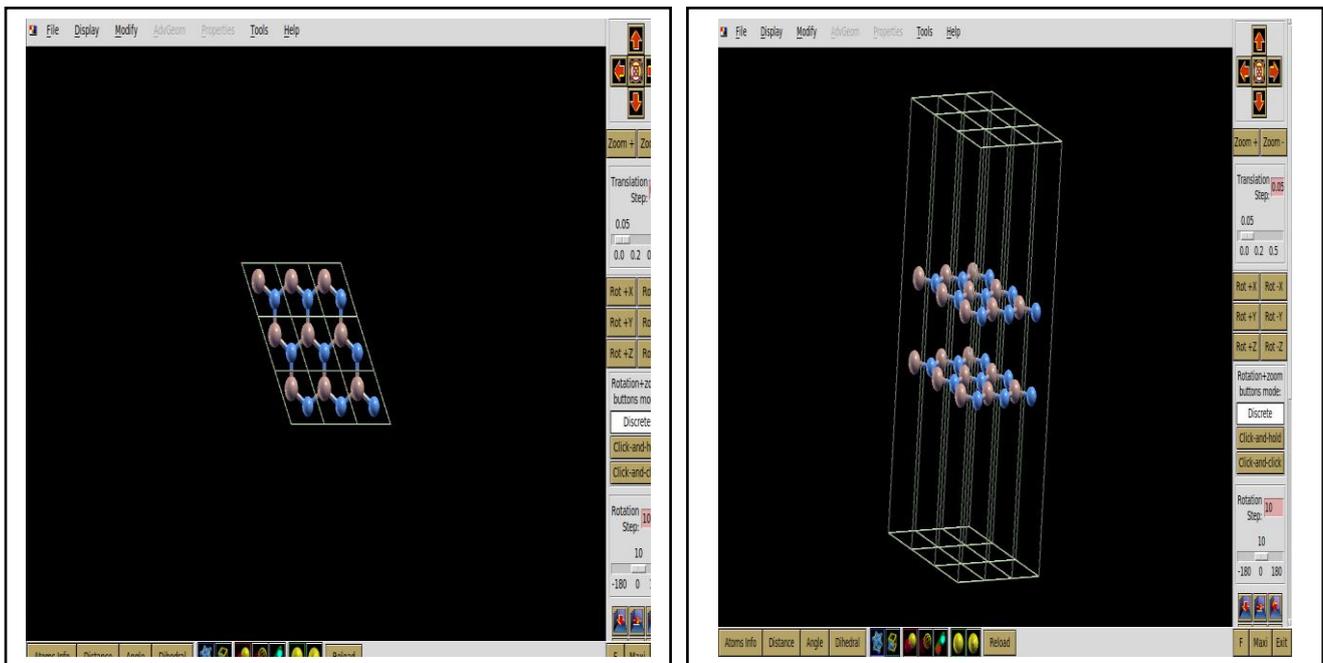


Figure (II.6) : Structure de nitrure de bore hexagonale.

Nous avons utilisé d'autres logiciels pour se permettre de tracer les graphes et les bandes énergie et les graphe Pdos tel que :

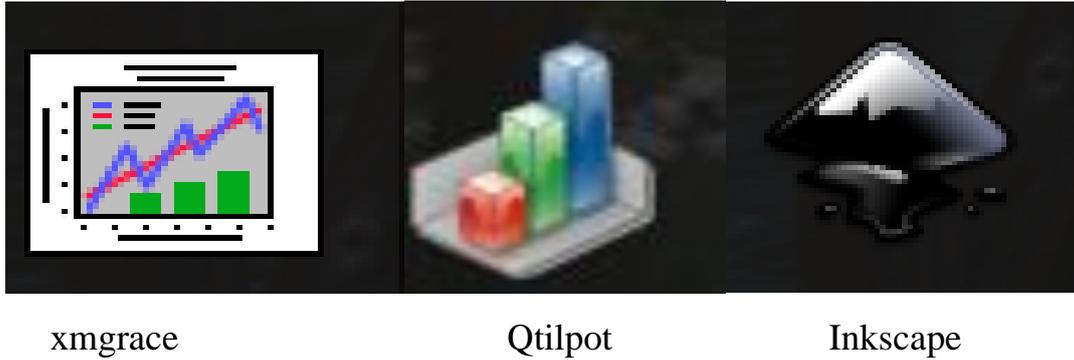


Figure (II.7) : Icones des logiciels utiliser.

## II.11 Test de convergence

En ce qui concerne nos calculs, nous avons commencé par la convergence dans lesquelles on a appliqué un test pour trouver l'énergie de coupure et test de maillage (les points K). Par la suite on a fait des relaxations pour des différentes structure de hBN pour finir les calculs par la structure de bande et la densité.

### II.11.1 Test de maillage

Pour obtenir une grille très fine dans l'espace réciproque, nous avons fixé l'énergie a 80 eV, l'énergie de coupure, et varie le nombre de point k entre (1 1 1) jusqu'à (12 12 1), et répéter la même procédure que le test de l'énergie, qui nous permettras de tracer la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des points k Figure (II.7) (a)

### II.11.2 Test de l'énergie de coupure

Dans ce test nous avons fixé le nombre de points k et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 10 eV jusqu'à 100 eV, et pour chacune de ces valeurs nous avons calculé l'énergie totale, pour obtenir une valeur d'énergie stable, et de tracer la courbe de variation de l'énergie totale en fonction d'énergie de coupure Figure (II.7) (b).

La figures (II.7) représente les courbes des tests de différente structures monocouches et bicouches et bulks.

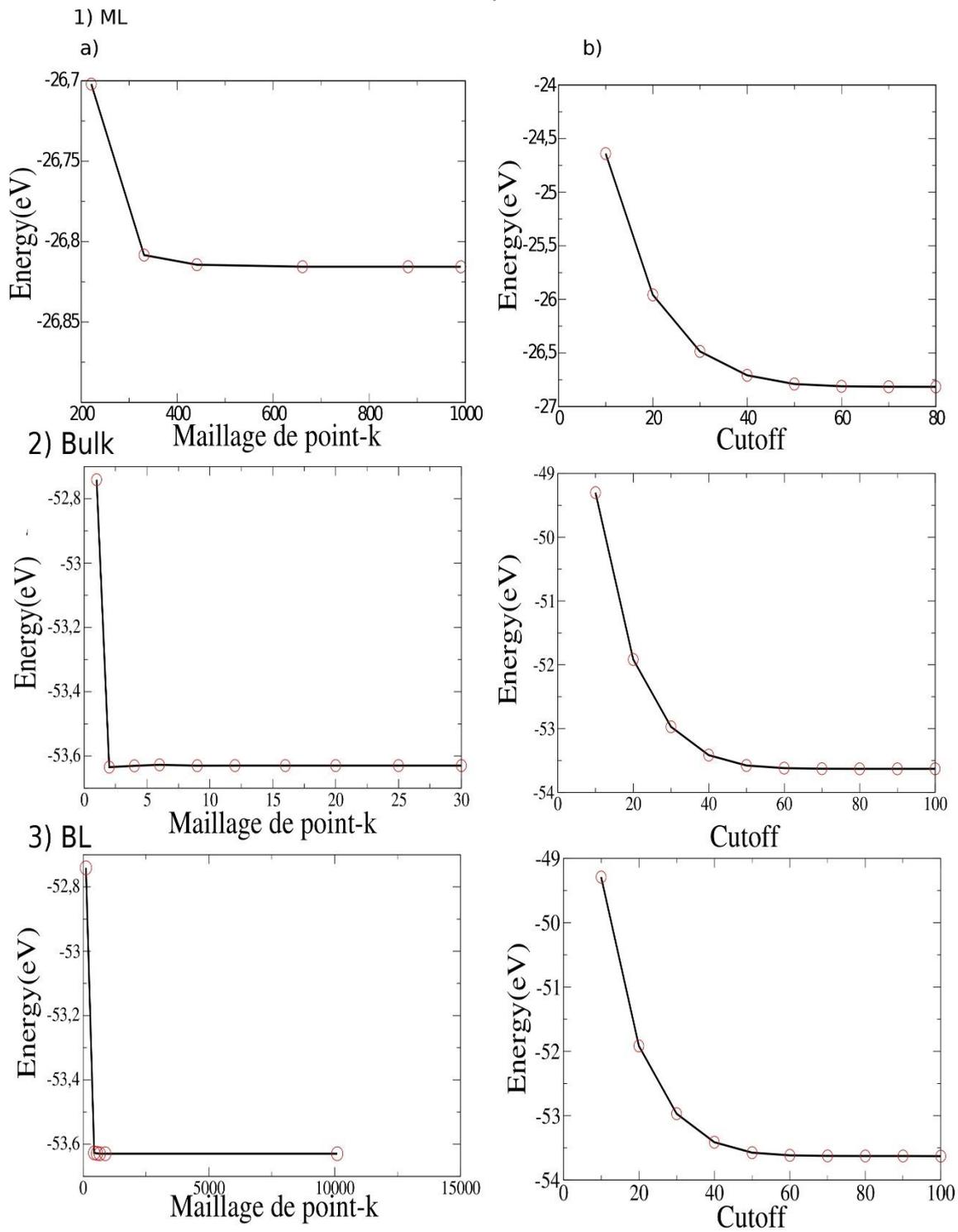


Figure (II.7) : Représentation des graphes de test de convergence, (a) les tests de maillage de point k et (b) les tests d'énergie de coupure.

# REFERENCES

- [1] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 A1133-A1138, 1965.
- [2] E. Schrodinger, Ann. Phys, 79,484,1926; E.Schrodinger, Ann. Phys, 79,361, 1926
- [3] M.Born and J.R.Oppenheimer. ann. Der phys. 84, 457(1927)
- [4] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [5] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930)
- [6] K.Louzazna. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (dft). klouzazna. webege.com.
- [7] L.H.Thomas, 'the calculation of atomic fields, in mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, vol.23, pp.542-548, Cambridge University press, 1927
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140: A1133-A1138, 1965
- [9] Philip L. Taylor and Olli Heinonen, (A Quantum Approach to condensed Matter Physics), Cambridge University, press(2003).
- [10] P.Hohenberg and W. kohn, phys. Rev. B 136, 864, (1964).
- [11] Sommerfeld, Z. Phys. 47, (1928)
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogenous electron gaz. Phys. Rev 136, B 864, 1964.
- [13] Perdew Burke and Ernzerhof, PRL 77, 3865, 1996
- [14] N.Troullier and J.L.Martins physical review B, vol.43, no. 3, p.1993, 1991

- [15] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64,1045 (1992).
- [16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39) :395502, 2009.
- [17] A. Davidov, *Théorie du solide*(1980).
- [18] P. Giannozzi and all. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39) :395502, 2009
- [19] A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies, volume 67. *Lecture Notes in Chemistry*, 1996.
- [20] D. D. Johnson. Modified broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations, *Phys. Rev. B*, 38 :12807\_12813, Dec 1988.
- [21] A.Kokalj, *Journal of Molecular graphics and Modelling*, vol.17, no.3-4, pp. 176-179,1999

---

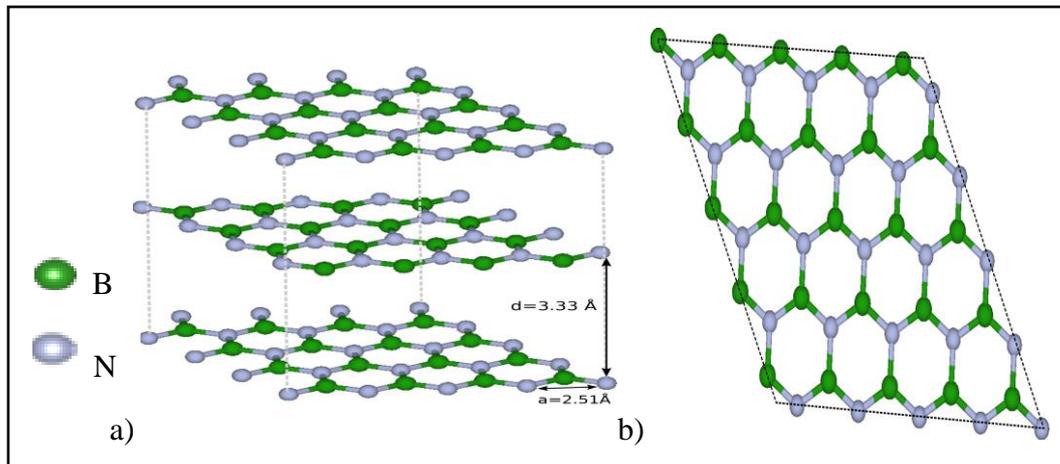
# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

---

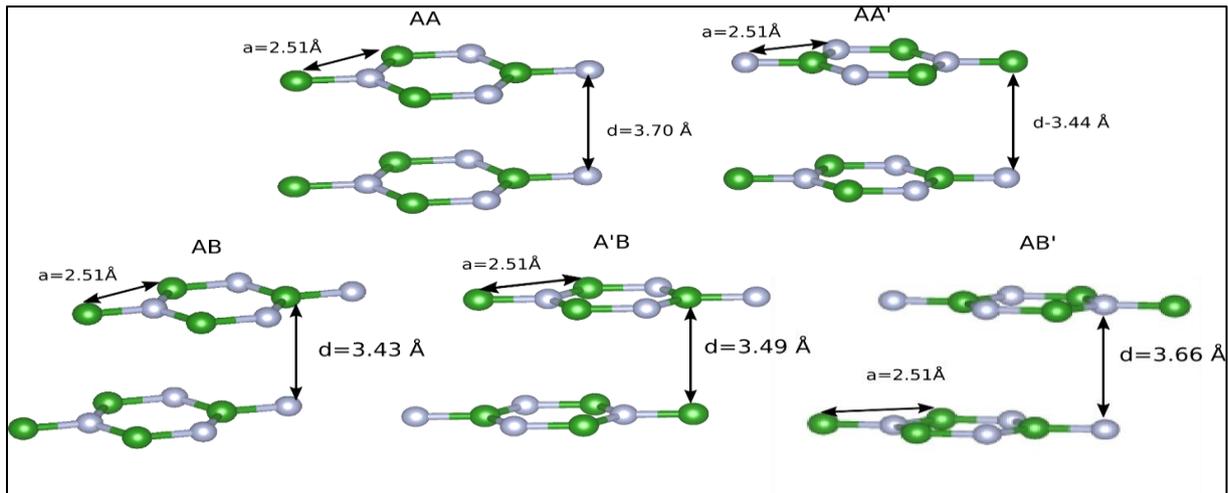
### III. 1 Méthode de calcul

Le nitrure de bore (hBN) est un matériau semi-conducteur constitué de monocouches d'atomes maintenus ensemble par la force faible de van der Waals (vdW) comme nous le montre la Figure (III.1a)



**Fig (III.1) :** a) structure atomique de massif, b) structure atomique monocouche.

Chacune de ces monocouches est formée de plan d'atomes de bore et d'azote liés entre eux par des liaisons covalentes. En amont de la construction des bicouches hBN, nous avons pris en considération les réalités expérimentales et les aspects théoriques [1,2]. On se basant sur ces références, nous avons choisis les configurations suivantes : AA, AA', AB, A'B et AB'. La maille élémentaire de chaque configuration est construite en combinant deux cellules d'une monocouche hBN (voir Figure III.1b). Les vecteurs primitifs de réseau couvrant les supercellules des bicouches sont choisis en rapport avec sous des monocouches. Les supercellules a quatre atomes sont montrées dans la Figure (III.2). Les empilements AA' et AB ont été observés expérimentalement.



**Fig III.2:** Empilements des bicouches hBN.

L'empilement AA est construit en positionnant l'atome B d'une monocouche sur celui de l'autre monocouche et l'atome N sur l'atome N. L'empilement AA est éclipé. Les autres empilements peuvent être obtenus par des transformations simples à partir de la configuration AA par glissement horizontal d'une monocouche est/ou par rotation autour d'un axe vertical. La configuration AA' est un empilement entièrement éclipé avec les atomes de différentes espèces alignés (B sur N et N sur B). Les couches hBN permettent 3 différents types d'empilements qui sont les configurations AB, A'B et AB'. Dans l'empilement AB, les atomes B et N occupent alternativement le site inoccupé (B sur N et N sur B). Dans la configuration A'B (AB') tous les atomes N (B) occupent les positions inoccupées et les atomes B(N) sont alignés verticalement.

La détermination de la géométrie d'équilibre de toute structure constitue l'étape cruciale avant d'étudier les phonons ou toute autre propriété physique connexe. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4] implémentée dans le code QUANTUM ESPRESSO [5]. Nous avons adopté la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof [6]. Le potentiel ionique a été modélisé par les pseudopotentiels relativistes scalaires à norme conservée optimisée de (DOJO) [7]. Pour décrire les interactions entre couches (les liaisons de van der Waals), nous avons utilisé les deux corrections de dispersion S. Grimme (DFT-D3) [8] et (TS) [9] pour prédire et comparer les distances entre couches et les énergies de liaisons pour les structures van der Waals. Les calculs sont réalisés à l'aide d'une énergie de coupure de 80 Rydberg (Ry). Pour maintenir la périodicité cristalline le long de la direction perpendiculaire au feuillet, nous avons utilisé une distance de séparation de 18 Å. La première zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille de 7x7x1 points-k de

Monkhorst-Pack [10]. Les coordonnées atomiques équilibre ont été obtenues en minimisant entièrement les cellules unitaires en utilisant les forces et les contraintes sur les atomes. Le critère de convergence des calculs auto-cohérents pour les relaxations ioniques est de  $10^{-8}$  eV entre deux étapes consécutives. Toutes les positions atomiques et les mailles unitaires ont été optimisées jusqu'à ce que la force atomique converge et atteint  $10^{-3}$  eV/Å. Les critères ci-dessus assurent que la valeur absolue de la contrainte est inférieure à 0.01 kbar.

### III.2 Propriétés structurales

Les résultats obtenus avec la méthode (DFT-D3) sont rassemblés dans le tableau III.1

**Tableau III.1** : Constantes de réseau (a), longueurs de liaison (l), distance intercouches (d) et angle de liaison ( $\theta$ ) (DFT-D3).

Configurations		L	a (Å)	d(Å)	$\theta$
Bulk		1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.33 (3.34)	120
ML		1.45 (1.44)	2.51 (2.50)		120
BL	AA	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.70	120
	AA'	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.44	120
	AB	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.43	120
	AB'	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.66	120
	A'B	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.49	120

Les résultats qu'on a site entre parenthèses sont résultats données théoriques et expérimentales disponible dans le littérature [1,2].

Les constantes de réseau calculées (a) sont évaluées 2.51 Å pour toutes les structures indiquant la faible interaction de van der Waals. Les logeurs de liaisons B-N sont évalués a 1.45 Å. Les angles BNB sont égales à  $120^\circ$  pour toutes les structures montrant que les bicouches ont conservé la symétrie hexagonale des monocouches. Nos résultats sont au bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponible dans le littérature [1,2]. La distance inter couche d entre les monocouches hBN est de 3.70 Å (AA), 3.44 Å (AA'), 3.43 3.49 (AB), 3.66 Å (AB'), 3.49 Å (A'B). Il est important de noter que ces valeurs sont supérieures à celle de massif et dépendent fortement du type empilement.

Les résultats obtenus avec la méthode (TS) sont rassemblés dans le tableau III.2

**Tableau III.2 :** Constantes de réseau (a), longueurs de liaison (l), distance intercouches (d) et angle de liaison ( $\theta$ ) (TS).

Configurations		L	a (Å)	d(Å)	$\theta$
Bulk		1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.33 (3.34)	120
ML		1.45 (1.44)	2.51 (2.50)		120
BL	AA	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.70 (3.60)	120
	AA'	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.35 (3.34)	120
	AB	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.33 (3.23)	120
	AB'	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.33 (3.55)	120
	A'B	1.45 (1.44)	2.51 (2.50)	3.66 (3.26)	120

Nos calculs sur la stabilité des différentes configurations (voir tableau III.2) montre que la configuration AB est la plus stable suivie de AA', A'B, AA et AB'.

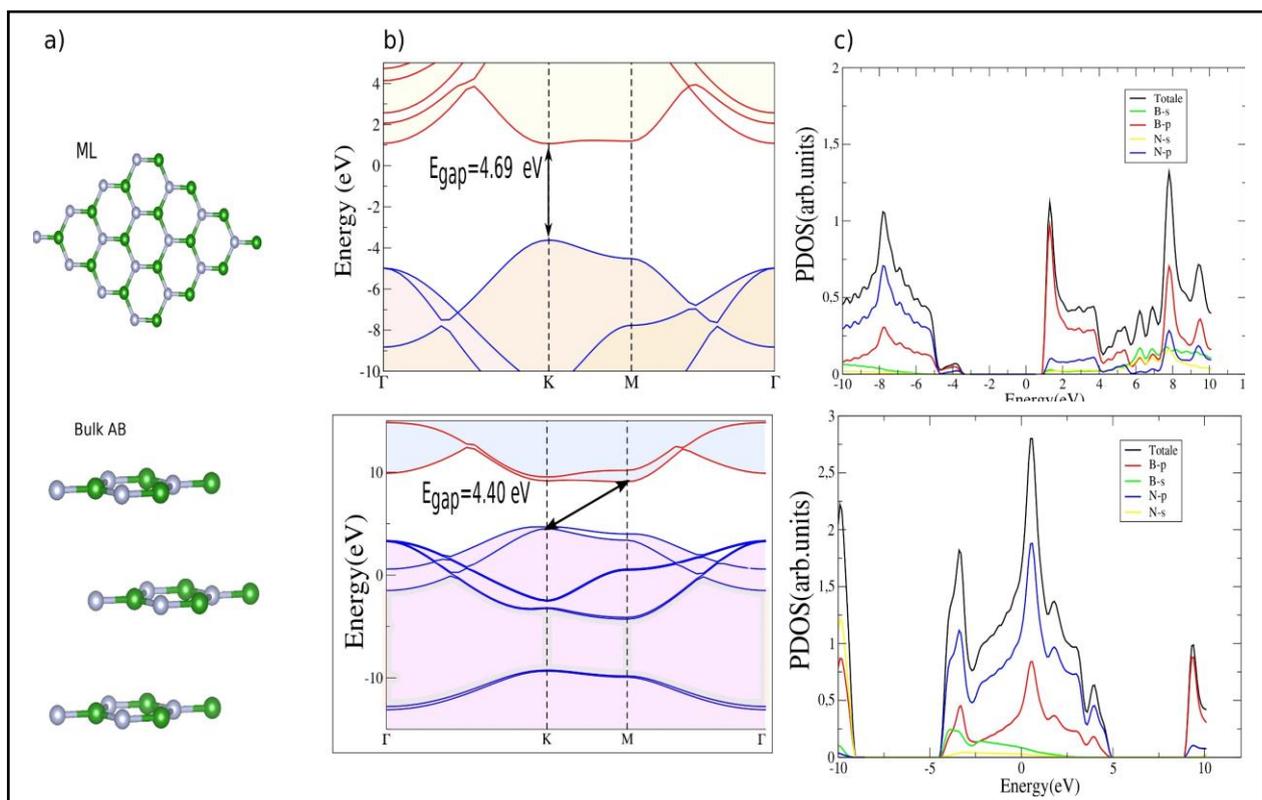
**Tableau (III.3) :** Stabilité des configurations des bicouches hBN.

Configuration	Energie	Différences
AB	-53.64849900	0
AA	-53.64726147	0,00123753
AA'	-53.64835314	0,00014586
AB'	-53.64625121	0,00224779
A'B	-53.64820727	0,00029173
AB BULK	-53.66018681	0,01168781

### III.3 Propriétés électroniques

#### III.3.1 Structure de bande électronique

Afin d'étudier l'effet de l'empilement, nous présentons dans un premier lieu les propriétés électroniques de la monocouche et de bulk hBN. Les propriétés électroniques de hBN ont été étudiées de manière intensive dans le but d'estimer la taille et la nature de gap. A partir des paramètres structuraux (voir tableau III.1), nous avons calculé la structure de bande de la monocouche hBN et de bulk hBN dans sa configuration AB. Le calcul DFT de l'états fondamental utilisant la fonctionnelle GGA-PBE pour le terme d'échange corrélation, nous avons trouvé que le bulk hBN possède un gap indirect de 4.40 eV, alors que la monocouche a un gap direct de 4.69 eV localisé au point K de la zone Brillouin. Pour le bulk, le maximum de la bande valence est situé au point K et le minimum de la bande de conduction est trouvé au point M en accord avec les Ref [1].



**Fig III.3 :** Structure et densité des états partiels du bulk et monocouche.

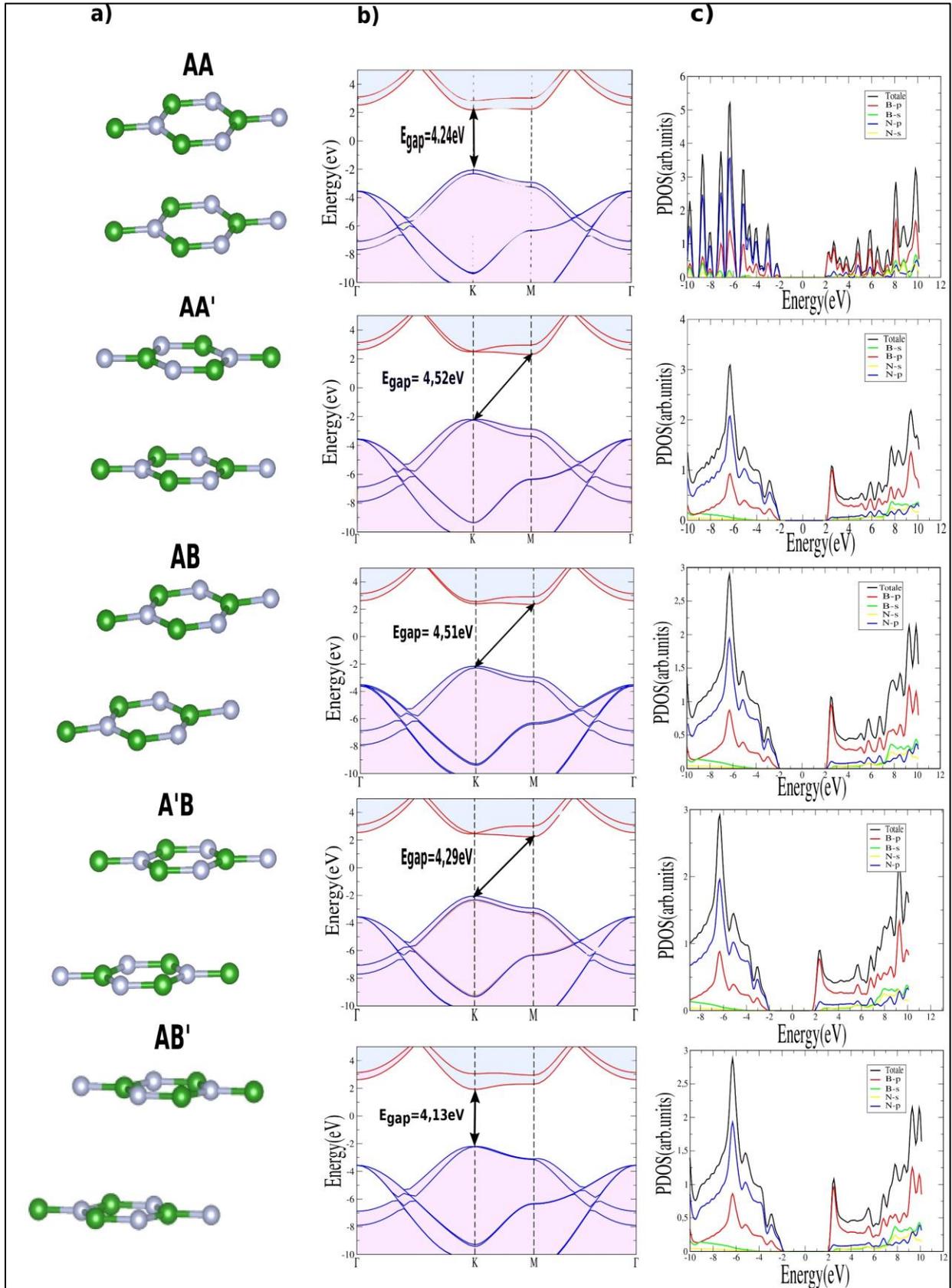
#### III.3.2 Caractère des bandes

Les atomes B et N ont 3 et 5 électrons dans les orbitales de valence respectivement. Comme les cellules unitaires du bulk et de la monocouche contiennent, respectivement, 4 (2B et

2N) et 2 (1B et 1N) atomes donnant 16 et 8 électrons. En conséquence bulk Hbn présente 8 bandes remplies et sa monocouche présente 4 bandes remplies (bande de valence). Pour analyser le caractère de ces bandes, nous avons calculé les densités des états électroniques (PDOS) présentée à la Figure (III.3). Le maximum de la bande de valence est contribué par les orbitales p des atomes B et N, alors que le minimum de la bande de conduction est contribué par les orbitales p de l'atome B.

### **III.4 Propriétés électroniques des bicouches hBN**

Pour étudier l'effet du type d'empilement sur les propriétés électroniques des bicouches, nous avons considéré les 5 types d'empilements possibles qui sont AA, AA', AB, A'B et AB' montré à la figure (III.4)



**Fig (II.4) :** Structure et densité des états partielles de bicouche hBN.

Nos calculs ont montré que les bicouches AA et AB' ont des gaps directs de 4.23 eV et 4.13 eV, respectivement. Les autres configurations (AA', AB et A'B) sont des semi-conducteurs a gaps indirects de valeurs AA' (4.52 eV), AB (4.51 eV), A'B (4.29 eV). Il est important de noter que la nature et la largeur dépendent du type d'empilement

Les cellules unité des bicouches contiennent 2B et 2N atomes donnant 16 électrons. En conséquence les bicouches hBN présente 8 bandes de valence. Pour analyser le caractère de ces bandes, nous avons calculé les densités des états électroniques (PDOS) présentées à la Figure (III.4). De manière similaire au cas de bulk, le maximum de la bande de valence est contribué par les orbitales p des atomes B et N, alors que le minimum de la bande de conduction est contribué par les orbitales p de l'atome B. Il est à noter que les configuration AA et A'B montrent une levée de dégénérescence des états du maximum de la bande de valence alors que le maximum de la bande de valence des autres configurations montre le même comportement que celui du bulk.



## REFERENCES

- [1] Gabriel Constantinescu, Agnieszka Kuc, and Thomas Heine. *Phys. Rev. Lett.* 111, 036104 – Published (2013).
- [2] Wahib. Aggaun , “these Optical excitations of selectyed van der Waals heterostructures investigsted by many-body perturbation theory”, University Bejaia (2018).
- [3] P.Hohenberg and W.Kohn *physical review*, vol. 136, no. 3B,p.B864,(1964).
- [4] W.Kohn and L..J.Sham *phys. Rev*,vol.140,pp. A1133-A1138,Nov (1965).
- [5] P.Giannozzi et al . *journal of physics: condensed Mtter*, vol.21, p.395502, sep (2009).
- [6] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzehof *Physical Review Letters*, vol.77,n0.18, pp.3865-3868 (2009).
- [7] D.R.Hamann *Phys.Rev. B*, vol.88, p.085117(2013).
- [8] S.Grimme et al, *j.chem.phys*,132,154104(2010)
- [9] A. Tkatchenko and M. Scheffler, *PRL* 102, 073005 (2009).
- [10] J.D.Pack and H.J.Monkhorst *Physical Review B*, vol.16,no.4, pp.1748-1749.

---

*Conclusion  
Générale*

---

### **CONCLUSION**

L'objectif visé dans ce travail est d'étudier l'effet ou l'impact des différents empilements sur les propriétés électroniques et structurales du nitrure de bore hexagonal. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de calcul ab-initio, celle-ci est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des ondes planes (PW) en conjonction avec les pseudo-potentiels à norme conservée. Le traitement de la dispersion des liaisons des van der Waals est effectué par les deux corrections DFT-D3 et TS implémentée dans le code calcul QUANTUM ESPRESSO.

Le nitrure de bore est un composé de formule chimique BN, formé d'un nombre égal d'atomes de bore et d'atomes d'azote, des atomes qui encadrent le carbone dans le tableau périodique, on le qualifie d'isoélectronique du carbone. Le nitrure de bore existe sous plusieurs formes parmi eux on distingue le nitrure de bore hexagonal (de type graphite), aussi surnommée « graphite blanc ». Ce dernier est un très bon isolant qui possède des propriétés lubrifiantes supérieures à celles du graphite à haute température.

Nous avons trouvé qu'il existe cinq configurations d'empilements possibles pour les bicouches de hBN, AA', AA, AB, AB' et AB. La configuration la plus stable énergétiquement (énergie totale très bas) et alors thermodynamiquement la plus stable est la configuration AB. Les calculs des propriétés électroniques basés sur les structures des bandes d'énergie montrent que les bicouches AA et AB' ont des gaps directs localisés au point K. Les autres configurations (AA', AB et A'B) sont des semi-conducteurs à gap indirects situés aux points de haute symétrie K et M. On note que la largeur du gap ne change pas beaucoup avec le type d'empilement ce qui signifie que ce dernier a une grande influence sur la nature du gap et non pas la largeur du gap.

Pour avoir un aperçu sur la nature des bandes au voisinage des bords de bandes, nous avons calculé les densités d'états partielles. Nous avons trouvé que le maximum de bande de valence est contribué par les orbitales  $p$  des atomes B et N, alors que le minimum de la bande de conduction est contribué par les orbitales  $p$  de l'atome B. Les transitions électroniques à ce niveau (DFT) correspondent à l'absorption de la lumière dans le domaine visibles, ceci montre bien que les bicouches de hBN, sont des bons candidats pour les applications électroniques (les diodes, les circuits logiques, les senseurs ...) et les applications optoélectroniques comme les panneaux photovoltaïques, les transistors à effet de champ, et d'autres applications industrielles par exemples les lubrifiants.