

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderahmane MIRA – Béjaïa



Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

Mémoire du Fin de Cycle

En vue de l'Obtention de Diplôme de Master en Physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Nanocomposites

THÈME

**Propriétés structurales et électroniques de
phosphorène noir contenu entre
deux couches de graphène**

Présenté par : **Loucif HAYOUNE**

Soutenu le : **25/06/2016**

Devant le Jury composé de :

M. Mohamed Akli BELKHIR
M. Karim REZOUALI
M. Sofiane MAHTOUT

Univ-Bejaia
Univ-Bejaia
Univ-Bejaia

Président.
Rapporteur
Examineur

JUIN 2016

Remerciements

Je remercie d'abord **DIEU** pour la grâce qu'il m'a donné pour commencer et terminer ce travail. Je tiens à remercier **Mr K. REZOUALI** d'avoir accepté de m'encadrer, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils, pour sa collaboration afin de réaliser ce travail.

Je remercie vivement **Prof M/A. BELKHIR** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et examiner mon travail.

Je remercie également **Mr S. MAHTOUT** qui a accepté d'être examinateur de ce travail et pour sa disponibilité.

Enfin j'adresse ma gratitude à tout les enseignants du département de physique surtout **Prof M/A. BELKHIR, Prof S. BOUDRAHEM.**

Et merci à tous ceux qui m'ont soutenu pour l'achèvement de ce travail surtout ma sœur **Siham** et la meilleure **Hanane** pour leurs aides et leurs encouragements.

L. Hayoune

Dédicaces

Je dédie ce minuscule travail à :

Mes chers parents ;

Mes sœurs : Siham, Kenza et Maissa,

Spécialement Hanane ;

Tous mes ami(e)s en particulier ; Idir, Walid, Mourad, Slimane, Abdellah, Habib ;

Tous ceux qui me sont cher(e)s ;

Tous mes enseignants ;

Tous mes camarades et collègues d'études.

L. Hayoune

Table de matières

Remerciements

Dédicaces

Table de matières.....	1
Liste des figures	5
Introduction générale.....	6
Références.....	9
Chapitre 01 : Les matériaux à deux dimensions.....	11
1. 1 Le graphène.....	12
1. 1. 1 Le graphène (allotropie de carbone)	12
1. 1. 2 Production de graphène.....	12
1. 1. 3 Propriétés structurales et électroniques.....	13
1. 1. 4 Applications.....	14
1. 1. 5 Inconvénients.....	15
1. 2 Le phosphorène.....	15
1. 2. 1 Découverte.....	15
1. 2. 2 Du phosphore noir à phosphorène.....	15

1. 2. 3 Propriétés structurales et électroniques du phosphorène....	16
1. 2. 4 Inconvénients.....	17
1. 3 Les structures hybrides.....	17
1. 3. 1 Définition et fonctions.....	17
1. 3. 2 Structure graphène / phosphorène.....	18
1. 3. 3 Propriétés électroniques et structurales.....	18
Références.....	20
Chapitre 02 : Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	22
2. 1 Problème des systèmes à plusieurs corps	22
2. 2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
2. 3 La DFT.....	23
2. 3. 1 Définition et but.....	23
2. 3. 2 Origine de la DFT.....	24
2. 3. 3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	24
2. 3. 4 Méthode kohn-sham.....	25
2. 4 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation.....	28
2. 4. 1 Approximation locale de la densité (LDA).....	28
2. 4. 2 Approximation de gradient généralisé (GGA).....	29
Références.....	30

Chapitre 03 : Méthodes de simulation.....	31
3.1 Simulation.....	31
3.2 Simulation de la dynamique moléculaire.....	32
3.3 Dynamique moléculaire ab-initio.....	33
3.4 Méthodes ab-initio.....	34
3.4.1 Les pseudopotentiels.....	35
3.4.2 Construction du pseudopotentiel.....	35
3.4.3 Conditions de la construction d'un pseudopotentiel.....	38
3.5 Quantum espresso.....	39
3.5.1 Définition.....	39
3.5.2 Applications.....	40
Références.....	41
Chapitre 04 : Résultats et discussions.....	42
4.1 Introduction.....	42
4.2 Méthode de calcul.....	43
4.3 Phosphoprène pur.....	45
4.4 Propriétés des hétérostructures.....	48
4.4.1 Propriétés structurales.....	48
4.4.1.1 Hétérostructure BP@Gr.....	48
4.4.1.2 Hétérostructure Gr@BP@Gr.....	50
4.4.1.2.1 Hétérostructure Gr@BP@Gr – AA.....	50

4. 4. 1. 2. 2 Hétérostructure Gr@BP@Gr – AB.....	52
4. 4. 2 Propriétés électroniques.....	53
4. 4. 2. 1 Hétérostructure BP@Gr.....	53
4. 4. 2. 2 Hétérostructure Gr@BP@Gr.....	57
Références.....	60
Conclusion générale.....	62

Liste des figures

Figure 1. 1 : structure en nid d'abeille du graphène.

Figure 1. 2 : structure de phosphorène à 2D.

Figure 2. 1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Figure 3. 1 : Tracé d'un pseudopotentiel V_{pseudo} et d'une pseudo-fonction Ψ_{pseudo} par rapport au potentiel ion-électron et à fonction d'onde.

Figure 4. 1 : la structure de phospherene pur après sa relaxation.

Figure 4. 2 : La structure de la bande électronique pour le phosphorène.

Figure 4. 3: les densités des états électroniques (DOS) de phosphorène.

Figure 4. 4 : Hétérostructure BP@Gr après sa relaxation.

Figure 4. 5 : Hétérostructure Gr@BP@Gr-AA après sa relaxation.

Figure 4. 6: Hétérostructure Gr@BP@Gr -AB après relaxation.

Figure 4. 7 : La structure de bande pour BP@Gr.

Figure 4. 8 : Les densités des états électroniques BP@Gr.

Figure 4. 9 : les structures de bande pour les Hétérostructures Gr@BP@Gr.

Figure 4. 10 : les densités des états électroniques pour les Hétérostructures Gr@BP@Gr.

Introduction générale

Au cours de ses dernières années, l'industrie nanotechnologiques c'est intéressé aux matériaux les plus efficaces et les plus performants dans le but de fabriquer des différents dispositifs robustes et de bonne qualité, pour atteindre cette objectif, l'ensemble de la communauté scientifiques qui se sont intéressé à ce domaine ont basés sur la recherche de type de matériaux qui répond aux besoins souhaités.

La découverte des matériaux à 2D et leurs propriétés exotiques ont déclenché une véritable révolution dans le domaine de l'industrie nanotechnologique. Cette classe de matériaux partagent des propriétés considérables (électroniques, optiques, mécanique.....etc) tel que le graphène, le silicene et le métal à transition dechalcogenide...etc. En raison de leurs propriétés, la communauté scientifique pris en considération ces matériaux dans divers applications [1 ,2, 3, 4]. Parmi ses propriétés on trouve leur capacités de confiner les électrons qui permet de produire une bonne conduction thermique, leurs anisotropie conduit au transport électronique [5]. Ce type de matériaux nécessite d'immenses études afin de les caractériser et de les classifier.

A la suite de ces découvertes, la recherche est engagée pour trouver un matériau bidimensionnel qui répondrait aux besoins de l'industrie. Ce rêve a connue sa naissance dès l'isolation du graphène à partir des cristaux de graphite en 2004 par un groupe de chercheurs

du département de physique de Manchester [6], leur découverte a permis de savoir que ce matériau bidimensionnel est structuré en nid d'abeille formant des hexagones en atomes de carbone, il peut être produit par des techniques mécanique et chimique [7]. Le graphène peut être considéré comme l'un des meilleurs matériaux les plus résistants, il est plus conducteur que le silicium et il a une mobilité élevée. En raison de ses propriétés, elles permettent d'exploiter le graphène dans plusieurs applications. Le graphène est un semi-métal à gap nul, cette propriété rend l'utilisation de ce matériau difficile pour des transistors à effet de champ qui présentent des rapports de courant I_{on} / I_{off} très élevés.

Récemment en 2014, un groupe de chercheurs de Shanghai ont découvert un nouveau matériau appelée phosphorène 2D. Ils ont réussi à l'isoler à partir de cristal massif de phosphore noir [8]. Ils ont proposé que ce matériau peut remplacer le graphène à cause de ses propriétés électroniques, du fait que le phosphorène est un semi-conducteur à gap direct, d'où ses rapports de courants I_{on} / I_{off} sont très élevés de l'ordre 10^5 . L'étude de ce nouveau matériau montre qu'il n'est pas bien rigide et stable, aussi qu'il est sensible. Ce qui prouve que son utilisation est non satisfaisante pour l'industrie.

Dans l'objectif de surmonter les deux problèmes connus pour les deux matériaux graphène et phosphorène, une hypothèse proposée par la communauté scientifique consiste à protéger le phosphorène par graphène [9]. Ceci dans le but de bénéficier des propriétés mécaniques de graphène et des propriétés électroniques de phosphorène. Ce qu'on appelle les hétérostructures graphène/phosphorène.

Et pour l'étude de ces propriétés, nous avons utilisé le code Quantum espresso qu'est basé sur les principes de la théorie de la fonctionnelle et de la densité [10]. Nous avons étudié la structure et les propriétés électroniques des hétérostructures graphène/phosphorène, en utilisant la méthode des supercellules. D'abord, nous avons commencé notre étude par phosphorène pur comme référence. Après, nous avons étudié nos hétérostructures BP@Gr, et Gr@BP@Gr en ses deux configurations AA et AB.

Références

- [1] Georgiou,T.; Jalil,R.; Belle,B. D.; Britnell,L.; Gorbachev,R. V.; Morozov, S. V.; Kim,Y.-J.; Gholinia,A.; Haigh,S. J.; Makarovsky,O.; Eaves,L.; Ponomarenko, L. A.; Geim,A. K.; Novoselov,K. S.; Mishchenko, A. Vertical Field-Effect Tran- sistor Based on Graphene-WS 2 Heterostructures for Flexible and Transparent Electronics. *Nature Nanotech.* 2013, 8, 100-103.
- [2] Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang,Y.-W. Polarity-Reversed Robust Carrier Mobility in Monolayer MoS 2 Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*2014, 136, 6269-6275.
- [3] Ke,Q.; Tang,C.; Liu, Y.; Liu,H.; Wang,J. Intercalating Gra- phene with Clusters of Fe 3 O 4 Nanocrystals for Electrochemi- cal Supercapacitors. *Mater. Res. Express*2014, 1, 025015.
- [4] Ke, Q.; Liu,Y.; Liu, H.; Zhang,Y.; Hu, Y.; Wang, J. Surfac- tant-Modified Chemically Reduced Graphene Oxide for Electrochemical Supercapacitors. *RSC Advance* 2014, 4, 26398-26406.
- [5] Jingsi Qiao 1,2, Xianghua Kong 1,2, Zhi-Xin Hu , Feng Yang & Wei Ji High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus *Phys. Rev. Lett.*DOI: 10.1038 (2014).
- [6] Jean-Noël Fuchs et Mark Oliver Goerbig, « Le graphène, premier cristal bidimensionnel », *Pour la Science*, mai 2008, p. 36–41.
- [7] Geim, A. K.; MacDonald, A. H. (2007). "Graphene: Exploring carbon flatland". *Physics Today* **60** (8): 35–41.
- [8] Jin-Wu. Jiang, Halold S. Park, Negative poisson's ratio in single black phosphorus, (2014).
- [9] Wood, J. D.; Wells, S. A.;Jariwala, D.; Chen, K.-S.; Cho, E.;Sangwan, V. K.; Liu, X.;Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Her- sam, M. C. Effective Passivation of Exfoliated Black Phos- phorus Transistors against Ambient Degradation.*Nano Lett.*2014, 14, 6964-6970.

[10] Ivan Girotto, Nicola Varini, Filippo Spiga, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Layla Martin-Samos , Tommaso Gorni, Enabling of Quantum ESPRESSO to Petascale Scientific Challenges *phys rev lett* (2013).

Chapitre 01

Les matériaux à deux dimensions

Parmi les matériaux exploitables dans le domaine technologique on trouve les matériaux à 2D, appelée aussi des matériaux mono-couches (une seule couche d'atomes ou de molécules).

Ce type des matériaux suscite un grand intérêt dans plusieurs domaines d'applications technologique (nanoélectronique , optoélectronique) grâce à leurs propriétés exotiques parmi ces matériaux à 2D nous pouvons citer le graphène, silicene, métal dichalcogenide (TMD₆) etc....[1 ,2, 3, 4]. Ces matériaux à 2D sont plus efficaces en comparaison avec leur homologue massifs dans divers applications en raison de leurs propriétés physiques de la modulation par effets de confinement et/ou de surface. Par exemple, la présence des excitons (paires électron-trou) permet de classer ces matériaux comme étant des bons candidats pour des applications électroniques.

Le confinement des électrons (à cause de volume réduit résultant d'un confinement élevé) montre une circulation incroyable de courant par rapport au massif (conduction électrique géante) [5]. En plus on observe une transition du gap indirect (pour 3D) vers gap direct (pour 2D) [6]. Sans oublier leurs effets remarquables tel que leur contributions de transport électronique par leur anisotropie spécifique [7].

De ce fait, l'analyse et maîtrise de leurs structures à l'échelle atomique est indispensable à la fois pour comprendre la physique fondamentale de ces matériaux, mais aussi de les introduire dans de nouveaux dispositifs, comme les transistors à effet de champs.

C'est la raison pour laquelle ces matériaux à 2D sont prisés par l'industrie en comparaison avec les matériaux massifs. Ainsi, plusieurs recherches de la communauté scientifique sont basées sur l'explication et l'exploitation de ces matériaux efficaces.

1. 1 Le graphène

1. 1. 1 Le graphène (allotropie de carbone)

Le carbone est un matériau indispensable à la vie dans la planète, il est la base de tous les éléments de la chimie organique. Les systèmes à base de carbone montrent un nombre illimité de structures différentes avec une variété des propriétés physiques. Parmi les systèmes d'origine carbonique le graphène [8].

1. 1. 2 Production de graphène

Ils ont réussies à isoler le graphène en 2004 par Andre Geim et ses collaborateurs (département physique de Manchester). À l'état naturelle, le graphène se trouve dans les cristaux de graphite. En 2009, seulement deux sociétés graphène industrie et graphène works qui sont capables de le produire [9]. Après, plusieurs tentatives ont été réalisées par des chercheurs dans ce domaine.

On peut citer 04 techniques qui mènent à sa production par [10] :

- CVD
- exfoliation mécanique
- voie chimique
- épitaxie

1. 1. 3 Propriétés structurales et électronique

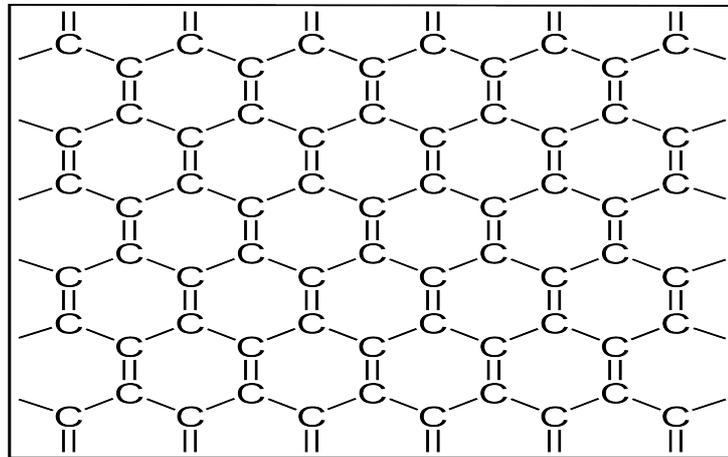


Figure 1.1 : structure en nid d'abeille du graphène [17] .

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, il est réalisé en carbone disposé sur une structure en nid d'abeille fabriqués à partir d'hexagones, on peut aussi le considérer comme un composé des cycles benzéniques (mais sans atomes d'hydrogène), les atomes de carbone d'où le graphène est constitué sont séparées par une distance $d = 1,42 \text{ \AA}$ [8]. Il est parmi les matériaux les plus forts dans la nature (200 fois plus résistant que l'acier et 6 fois plus léger) [11]. Le graphène est un semi-métal à gap nul, ses orbitales P devenu conjuguées à travers le plan, ainsi que ces électrons sont libres de se déplacer partout dans le plan orbitale délocalisé.

Le graphène est constitué des deux sous-réseaux atomiques, ses deux paramètres de sa maille primitive sont [12] :

$$a = b = 2,46 \text{ \AA}$$

les bandes π^* et π se touchent au niveau de Fermi K et K' de la première zone de Brillouin suivie d'une dispersion autour de K et K'. Le graphène est connu par une propriété très attirante qu'il possède des électrons au niveau de Fermi dont la masse est nulle (le seul système qui a des fermions de masse nulle, ce qui présente un intérêt sur la physique fondamentale), ainsi que l'effet Hall quantique à température ambiante, ce matériau géant est caractérisé par une mobilité électronique ($200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$). Ça nous montre que ce type est préférable pour l'électronique à haute fréquence. Concernant la vitesse de déplacement des électrons sur le graphène est de $1000 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ (150 fois la vitesse sur le silicium).

En plus de tous ces propriétés incroyables, le graphène ouvre une grande utilisation pour le stockage d'énergie, à cause de sa grande résistance mécanique et chimique, de la finesse des feuilles de graphène, et de la très bonne conductivité.

1. 1. 4 Applications

Le graphène montre une utilité très efficace dans plusieurs domaines. En 2009, l'utilisation de graphène transformé en graphane pour la fabrication des écrans souples. En 2014, ils ont découvert qu'il a la possibilité d'absorber 90 % de l'énergie électromagnétique, ce qui permet de sécuriser ou limiter certaines zones de la propagation radio du Wi-Fi. En 2016, ce matériau a une application médicale pour lutter contre les champignons et les bactéries. En aux ces applications son utilisation pour la construction spatiale, électrification des automobiles et la fabrication des électrodes et des batteries.

1. 1. 5 Inconvénients

Malgré ses nombreuses propriétés exotiques, le graphène a des inconvénients. Il n'est pas un semi conducteur, mais ce matériau est un semi-métal. Cette absence de gap rend difficile la conception des transistors à effet de champs qui présentent des rapports I_{on} / I_{off} très élevés, c'est pour cela que plusieurs recherches scientifiques dans le monde s'intéressent à la résolution de ce problème.

1. 2 Le phosphorène

1. 2. 1 Découverte

Un groupe de chercheurs de l'université de Fudan à Shanghai en 2014 a réussi à isoler quelques mono-couches de phosphore noir, appelé phosphorène à 2D [21]. Cette découverte avait déclenchée

une immense révolution dans la recherche des matériaux à 2D applicable dans le domaine technologique.

1. 2. 2 Du phosphore noir à phosphorène

Le phosphore est un élément de 5^{ème} groupe dans le tableau periodique. Le phosphore noir est le plus stable élément dans la famille des phosphores dans les conditions normales. Il est du structure cristalline stratifié. Il est considéré comme un semi conducteur avec un gap étroit ($E_g = 0,3$ eV). Sa structure cristallographique est orthorhombique, et ses paramètres de la maille (3D) sont : $a = 3,313$ Å, $b = 4,376$ Å, $c = 10,478$ Å, avec des longueurs des liaisons $d_1 = 2,224$ Å, $d_2 = 2,244$. Ses angles entre liaisons $\alpha_1 = 96,34^\circ$, $\alpha_2 = 102,09^\circ$ [13].

On peut pas utiliser le phosphore noir dans des applications nanotechnologiques en raison de sa structure à 3D (massifs). À Shanghai, un premier engagement pour fabriquer ce phosphorène à 2D à partir de cristal massif de phosphore noir par une technique appelée exfoliation mécanique est effectué. Ainsi, plusieurs techniques pour le synthétiser (par clivage mécanique, exfoliation en phase liquide, par réaction de transport de phosphorène rouge). Après cela, une vaste lutte dans le domaine de la recherche a été déroulé pour la caractérisation de ses propriétés. Un matériau qui est devenu un nouveau candidat pour l'industrie nanotechnologique à cause de ses propriétés remarquables [12].

1. 2. 3 Propriétés structurales et électroniques du phosphorène

Le phosphorène à 2D a une structure à nid d'abeilles, appelée aussi mono-couche de phosphore. Sa maille primitive est orthorhombique, ses paramètres sont: $a_1= 3,35 \text{ \AA}$, $a_2= 4,62 \text{ \AA}$. C'est un réseau mono-couche, il est flexible et il sensible lors de sa interaction avec l'air. Ce matériau promoteur montre une forte anisotropie permet le transport asymétrique des électrons/trous et les phonons, différent des autres matériaux 2D étudiés précédemment [14].

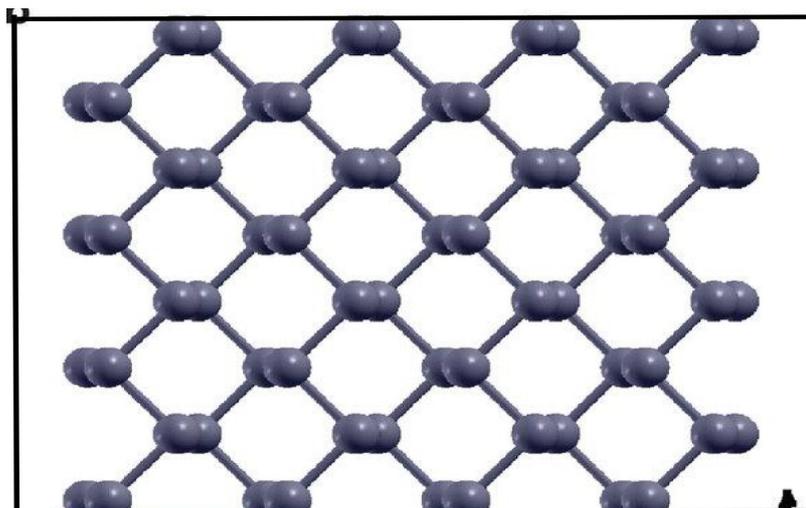


Figure 1.2 : structure de phosphorène à 2D [18].

Des recherches basées sur des calculs DFT faites par plusieurs communautés scientifiques indiquent qu'une mono-couche de phosphorène est un semi-conducteur avec une bande interdite directe (gap) qui peut arriver jusqu'à 2 eV [14]. Il a une forte mobilité (environ $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) et il présente des rapports $I_{\text{on}} / I_{\text{off}}$ (de l'ordre 10^5) plus élevées par rapport au graphène. Malgré que ce dernier a une forte mobilité, mais l'absence du gap influence sur les rapports de courant. En raison de toutes ces propriétés remarquables, ce matériau bidimensionnel peut répondre à tous les exigences de la fabrication et la production nanotechnologiques dans plusieurs secteurs qui nécessitent de bénéficier de toutes ses propriétés particulières.

1. 2. 4 Inconvénients

De nombreux travaux montre que le phosphorène à 2D est malheureusement fragile à cause de sa sensibilité chimique qui crée un véritable problème pour obtenir des performances de rigidité et solidité pouvant répondre aux besoins de toutes les applications [6, 12]. Une hypothèse a été proposée pour surmonter ce problème sert à protéger ce magnifique matériau par une couverture de sa surface.

1. 3 Les structures hybrides

1 .3. 1 Définition et fonctions

Les structures hybrides sont naturellement introuvables mais avec des techniques d'élaboration par voie chimique ou physique, on peut les synthétiser à partir des matériaux existants dans la nature. Ce genre de structures sont caractérisées par des propriétés intermédiaires et des comportements nouveaux. Ces matériaux présentent de multiples

fonctions tel qu'une fonction décorative et des applications techniques (protection, cellules solaires.....etc) [15].

Ces nouveaux matériaux sous forme des dépôts dont l'épaisseur à l'échelle nanométrique ou micrométrique montrent la possibilité de combiner les propriétés de deux ou plusieurs matériaux pour former des structures souhaités. De nombreux travaux de recherche sont en cours pour étudier les propriétés de ces nouveaux matériaux en raison de leurs performances industrielles.

1. 3. 2 Structure graphène / phosphorène :

Le phosphorène est connu par sa fragilité, sensibilité et instabilité. Ces défauts rendent impossible l'utilisation de ce matériau dans des applications technologiques nécessitant des performances de rigidité et de stabilité. D'ailleurs, une étude récente montre qu'il est possible de surmonter ce problème par utilisation du graphène afin de protéger la structure de phosphorène. Cette technique permet de donner naissance à des hétéro-structures graphène/phosphorène très utiles pour divers applications. Particulièrement les structures hybrides hétéro-structures graphène/ phosphorène permettent de bénéficier à la fois des propriétés mécaniques du graphène et des propriétés électroniques du phosphorène [16].

1. 3. 3 propriétés électronique et structurales :

Les hétéro-structures de graphène/phosphorène sont construits par combinaison d'une super cellule orthogonale (3 x 1) du graphène et une super cellule 4 x 1 du phosphorène. Les paramètres de maille de phosphorène sont 3.35 Å et 4.62 Å le long du zigzag et d'une direction armchair, et pour le graphène hexagonale, ses paramètres de maille 2.46 Å.

Avec des simulations basées sur la DFT on peut avoir la structure la plus équilibré pour ses hétéro-structures si on fixe le réseau de phosphorène avec celui du graphène [12].

A partir des calculs des anciens travaux, ils ont montré que le cône de Dirac de graphène et le gap de phosphorène sont bien préservés en raison de la structure symétrique et du potentiel asymétrique normale aux couches [12]. Ce qu'indique que le graphène peut être un bon candidat pour protéger le phosphorène à travers une structure parfaite sous forme d'un sandwich de phosphorène entre deux couches de graphène.

Références

- [1] Georgiou,T.; Jalil,R.; Belle,B. D.; Britnell,L.; Gorbachev,R. V.; Morozov, S. V.; Kim,Y.-J.; Gholinia,A.; Haigh,S. J.; Makarovsky,O.; Eaves,L.; Ponomarenko, L. A.; Geim,A. K.; Novoselov,K. S.; Mishchenko, A. Vertical Field-Effect Transistor Based on Graphene-WS₂ Heterostructures for Flexible and Transparent Electronics. *Nature Nanotech.* 2013, 8, 100-103.
- [2] Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang,Y.-W. Polarity-Reversed Robust Carrier Mobility in Monolayer MoS₂ Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*2014, 136, 6269-6275.
- [3] Ke,Q.; Tang,C.; Liu, Y.; Liu,H.; Wang,J. Intercalating Graphene with Clusters of Fe₃O₄ Nanocrystals for Electrochemical Supercapacitors. *Mater. Res. Express* 2014, 1, 025015.
- [4] Ke, Q.; Liu,Y.; Liu, H.; Zhang,Y.; Hu, Y.; Wang, J. Surface-Modified Chemically Reduced Graphene Oxide for Electrochemical Supercapacitors. *RSC Advance* 2014, 4, 26398-26406.
- [5] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas, 60(9) :848–850, Feb 1988.
- [6] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan et T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor, 105, 136805 (2010).
- [7] Jingsi Qiao 1,2, Xianghua Kong 1,2, Zhi-Xin Hu , Feng Yang & Wei Ji High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus.DOI: 10.1038 (2014).
- [8] A.H.Castro Neto, F.Guinea, N.M.K.Peres, K.S.Novoselov, and A.K.Geim the electronic properties of graphene *phys. Rev. Lett* (Arxiv) : 0709,1163v2 (2009).
- [9] Jean-Noël Fuchs et Mark Oliver Goerbig, « Le graphène, premier cristal bidimensionnel », *Pour la Science*, mai 2008, p. 36–41.
- [10] Geim, A. K.; MacDonald, A. H. (2007). "Graphene: Exploring carbon flatland". *Physics Today* **60** (8): 35–41
- [11] A. K. Geim & K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials* Vol 6 183-191 (March 2007).
- [12] Yongqing Cai, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang, Electronic Properties of Phosphorene/Graphene and Phosphorene/Hexagonal Boron Nitrides Heterostructures *The journal of PHYSICAL CHEMISTRY*, p. 1-2, (2015).

- [13] Hideo Asahina, Koichi Shindo, and Akira Morita, Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudo potential approach , (1981).
- [14] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye, H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye, Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, ACS NANO 8, 4033 (2014). ACS NANO 8, 4033 (2014). Phosphorene: A New 2D Material with High Carrier Mobility.
- [15] Pr. A. Romieu : Matériaux Hybrides Org.-Inorg. Introduction et Généralités Equipe, "P2DA", ICMUB (Aile B, RdC, bureau R27A) université de Bourgogne, France.
- [16] Wood, J. D.; Wells, S. A.; Jariwala, D.; Chen, K.-S.; Cho, E.; Sangwan, V. K.; Liu, X.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. Nano Lett. 2014, 14, 6964-6970.
- [17] Yikra Zwel (talk), structure graphène, own work, 11 May 2014.
- [18] Jin-Wu. Jiang, Halold S. Park, Negative poisson's ratio in single black phosphorus, (2014).

Chapitre 02

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Problème des systèmes à plusieurs corps

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, elle a été établie par Erwin Schrödinger en 1925, elle s'écrit dans sa forme dépendante de temps :

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \dots\dots\dots (1)$$

Son hamiltonien \hat{H} est donné par la somme des opérateurs d'énergie cinétique et énergie potentielle pour les noyaux et les électrons :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \dots\dots\dots(2)$$

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger est impossible à résoudre pour un système de matière condensée à N-corps, elle est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène, donc elle doit l'utilisation des approximations et des méthodes pour des systèmes étendus.

2. 2 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme première approximation adoptée celle de Born-Oppenheimer [1], comme les noyaux sont plus lourds que les électrons, par conséquent leurs mouvement est très lent devant ces derniers, il est possible de découpler les contributions électronique et nucléaires, le précédant hamiltonien (2) devient :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{en} \dots\dots\dots(3)$$

Cette approximation est difficile pour résoudre l'équation (1) à cause de terme \widehat{V}_{ee} (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte pour $n \geq 2$ électrons, donc il faut accéder au méthode variationnelle qui de transformer l'équation polyélectronique en n équations monoélectroniques dite méthode de Hartree [2,3].

2. 3 La DFT

2. 3. 1 Définition et but

Une autre méthode importante appelées DFT a été révélée pour décrire les propriétés d'un solide, elle est une reformulation de la mécanique quantique pour l'état fondamentale des systèmes à plusieurs électrons, elle est une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab-initio, elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière a la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie, cette densité est définie comme suit :

$$n(\vec{r}) = \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \dots \dots (4)$$

Alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique est indépendante de la taille de système, le but de la DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est à dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

2. 3. 2 Origine de la DFT

Les premiers bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [4], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ils ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique [5].

2. 3. 3 Théorèmes de hohenberg et kohn

Ces deux théorèmes [4] sont les principes de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Théorème 01 : A chaque potentiel extérieur $V(\vec{r})$ est associée une et une seule densité de l'état fondamentale $n(\vec{r})$.

Théorème 02 : L'énergie E de l'état fondamentale peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamentale $n(\vec{r})$.

$$E[n] = T_e[n] + V_{ne}[n] + V_{ee}[n] \dots \dots \dots (5)$$

Pour obtenir la solution de l'hamiltonien de l'équation (3) il faut d'abord minimiser la fonctionnelle de l'équation (5), cette dernière elle s'écrit comme une somme d'une fonctionnelle connue $V_{ne}[n]$ et d'une autre inconnue $F[n]$ comme suit :

$$E[n] = V_{ne}[n] + F[n] \dots\dots\dots(6)$$

d'où :

$$F[n] = T_e[n] + V_{ee}[n] \dots\dots\dots(7)$$

$F[n]$ est une fonctionnelle universale, elle est indépendante du potentiel extérieur, un autre problème liée au $V_{ee}[n]$ parce qu'il constitue comme une partie interagissante, donc la résolution est difficile.

2. 3. 4 Méthode kohn-sham

En 1965, la méthode du Kohn et Sham consiste d'introduire un système de référence avec partition de $F[n]$ en deux parties interagissantes et non interagissantes comme suit [5] :

$$F[n] = (T_{ref} + T_{inte}) + (V_{ee,cl} + V_{ee,ncl}) \dots\dots\dots(8)$$

cl : classique.

ncl : non classique.

ref : système référence des électrons non interagissante.

Inte : partie interagissante.

Par changement des termes en deux termes connue et inconnue :

$$F[n] = (T_{ref} + V_{ee,cl}) + (T_{inte} + V_{ee,ncl}) \dots\dots\dots(9)$$

$$F[n] = (T_{ref} + V_{ee,cl}) + E_{xc} \dots\dots\dots(10)$$

$(T_{ref} + V_{ee,cl})$ c'est la partie connue (énergie de Hartree) et E_{xc} est une partie inconnue.

En remplaçant l'équation (10) dans l'équation (6) , nous donne une fonctionnelle énergie de kohn-Sham :

$$E_{KS} = V_{ne} + T_{ref} + V_{ee,cl} + E_{xc} \dots\dots\dots(11)$$

L'équation (11) s'écrit dans sa forme développée comme suit :

$$E_{KS} = \int n(\vec{r})V(\vec{r})d^3r + \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[n] \dots(12)$$

E_{xc} c'est la fonctionnelle d'échange-corrélation (xc), elle est une partie inconnue en raison de système d'électrons interagissante inclus dans cette dernière.

Avec cette méthode, on peut ramener l'équation de Schrödinger polyélectronique en système mono-électronique dite équations KS. Après minimisation de l'équation (12) par rapport à la densité d'où nous obtenons des équations différentielles satisfaites par Ψ_i :

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_{ne}(\vec{r}) + V_{ee,cl}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots(13)$$

Où :

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_{KS}(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$$

Avec :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \left(\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}\right)$$

Ces équations permet être résolu d'une manière auto-cohérente.

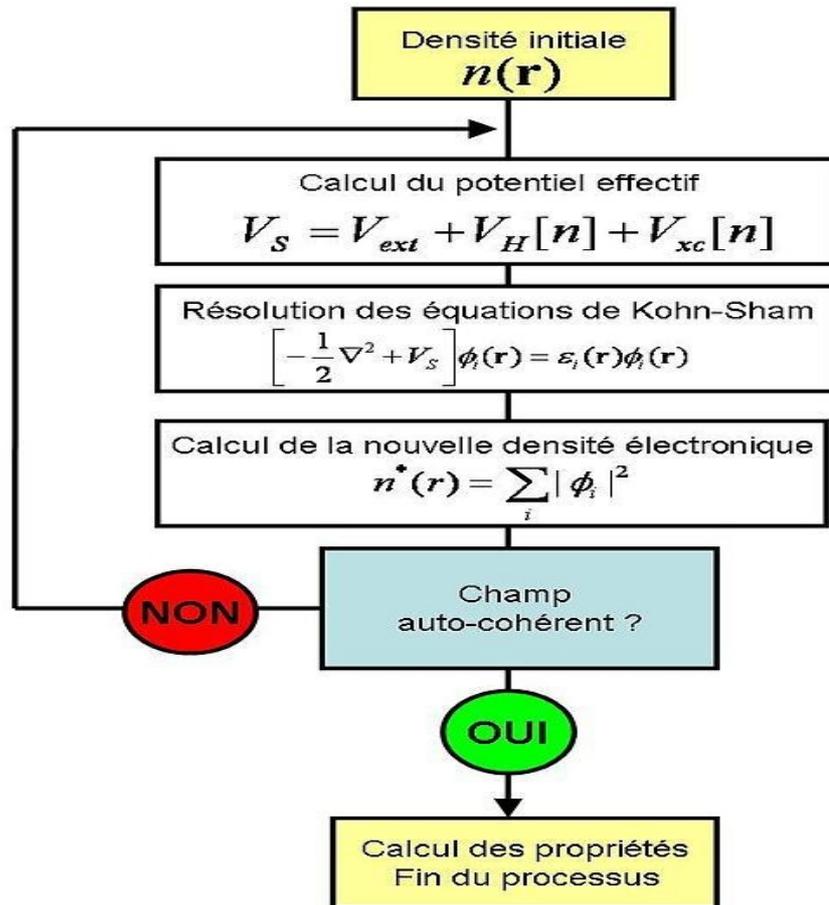


Figure 2. 1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [6].

2. 4 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation

L'obstacle devant l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange et de corrélation. La complexité de ce dernier rend la résolution des équations de KS très difficile, quelques approximations ont été proposés [7].

2. 4. 1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'énergie d'échange-corrélation locale est considérée comme la somme de terme d'échange ϵ_x et le terme de corrélation ϵ_c , ils sont des énergies d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(\vec{r})$.

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \dots\dots\dots (14)$$

Avec :

$$\epsilon_x(n) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(r)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{si } r_s \geq 1 : \quad \epsilon_c(n) = \frac{-0.1423}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334 r_s)}$$

$$\text{si } r_s < 1 : \quad \epsilon_c(n) = -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.116 r_s + 0.0020 r_s \ln(r_s)$$

Pour une application de la LDA aux atomes et aux molécules, on considère qu'elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron, en utilisant des portions infinitésimales et une somme d'énergie sur le volume. Cette approximation néanmoins conduit à obtenir de bons résultats. Elle peut être utilisée même si la densité varie rapidement. Elle présente une utilité efficace pour déterminer les propriétés structurales telles que la constante de réseau, les fréquences des phonons.

2. 4. 2 Approximation de gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation LDA a engendré le développement de différentes approximation de gradient généralisé GGA, cette dernière est fonctionnel d'une fonction de la densité et de son gradient, plusieurs formes existent pour cette approximation.

Nous avons utilisé la GGA proposée par Perdew-burke-ernzerhof [8] :

$$E_x^{GGA} = \int d^3 r n \epsilon_x^{unif}(n) F_x(s)$$

Le développement de la DFT et la démonstration de l'importance et de la précision de l'approximation représentant un appui essentiel pour la physique de la matière condensée.

Références

- [1] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekel. Ann.Phys.,84:457,1927.
- [2] D. R. Hartree : The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89-110 (1928).
- [3] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structure, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).
- [4] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent équations including exchange and correlation effects. Phys. Rev.,140 1133 (1965).
- [6] Malika Labidi, Etude des propriétés structurales et électronique des quaternaires, thèse doctorat, université Annaba, ALGERIA) 2011.
- [7] Karim Rezouali, Effet de confinement et de surface dans les nanostructures unidimensionnelles de nitrure de gallium et d'aluminium, thèse doctorat(univ-béjaia , Algerie) 2010.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868, (1996).

Chapitre 03

Méthodes de simulation

3.1 Simulation

Pour expliquer certains phénomènes physique, des modèles ont été créés pour faire des prédictions. Ces modèles peuvent être décrits mathématiquement, ils sont améliorés par des simulations.

Les programmes de simulation sont devenus des outils indispensables qui permettent de calculer rapidement les propriétés physiques dont nous avons besoin. Elles permettent de visualiser les processus (dynamique atomistique). Il est possible avec lui de faire des prédictions que les expérimentateurs ne peuvent pas vérifier, surtout si les conditions sont prohibitives. Les simulations sont similaires à une expérience (varier des paramètres, surveiller les résultats). Plusieurs paramètres qui influencent sur l'efficacité de simulation tel que l'erreur de la méthode numérique et l'arithmétique imprécise de l'ordinateur surtout ses limitations de la mémoire et de sa vitesse (plus que notre ordinateur est puissant et rapide plus que nos calculs sont rapides). Cela a apporté une accélération importante de la recherche scientifique. Il existe plusieurs programmes utilisées pour la physique de la matière condensées [1].

3. 2 Simulation de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet de simuler par un calcul informatique l'évolution d'un système des particules physiques au cours du temps pour comprendre les propriétés de la matière et une analyse microscopique (transport dans les liquides, comportement de défauts, transitions de phase) [2]. D'où la matière est considérée comme étant un agrégat de particules sujettes aux lois de la mécanique classique. Ici nous parlons de la dynamique moléculaire classique, si on connaît les forces \vec{F}_i et les conditions initiales, ça nous permet de résoudre les équations de mouvement de Newton afin de trouver l'état de système à chaque instant t. On peut écrire les équations de Newton en fonction du potentiel interatomique $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ [1].

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \dots\dots(1)$$
$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{pour } i = 1, \dots, N$$

Les m_i représentent les masses des atomes, V potentiel interatomique.

Pour ce système à N équations différentielles couplées, il est impossible de les résoudre d'une manière analytique parce que la forme exacte de $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ est inconnue, d'une forme empirique pour ce potentiel a été supposées pour surmonter ce problème. Cette forme engendre des paramètres ajustées à des données expérimentales ou à des calculs ab-initio de l'énergie potentielle de surface. Un exemple de cette forme empirique le potentiel de Keating [3].

Pour ce type de simulation, le choix du potentiel V est indispensable selon le type de système et la propriété recherchée. On peut citer des potentiels empiriques populaires celles du [3, 4, 5] :

- Lennard-jones.
- Dzugutov.
- Stillinger-Weber.
- Keating.

Ces potentiels empiriques ont un problème de transférabilité. Pour surmonter ce problème la mécanique statistique propose que l'énergie libre pour calculer les quantités thermodynamiques est comparable à l'expérience. Cette méthode de simulation MD, connue par sa limitation à cause de faible taille de système et son étude uniquement des échelles très courtes et pas réel.

3.3 Dynamique moléculaire ab-initio

Cette méthode est utilisée pour décrire les propriétés électronique et dynamique. L'avantage de cette méthode permet de corriger les inconvénients de la MD classique car elle calcule le potentiel interatomique à l'état fondamentale d'une manière précise à partir des principes de mécanique quantique.

La valeur du potentiel interatomique est la somme des énergies de Kohn-Sham et de l'énergie potentielle V_m

$$V = E_t = E_{KS} + V_m \dots\dots\dots(2)$$

En utilisant théorème de Hellman-Feynman [6], on peut calculer les forces par un processus du répétition à l'aide de correction Pulay [7] :

$$\vec{F}_i = -\langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} | \Psi_i \rangle \dots\dots\dots(3)$$

3.4 Méthodes ab-initio

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique. La plus simple pour calculer la structure électronique est celle de Hartree Fock dont laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte [8]. Dans notre travail, on considère une méthode ab-initio à base de la DFT par la résolution des équations de Kohn-Sham, on obtient potentiel interatomique.

$$\hat{H}_{KS} | \Psi_i \rangle = \varepsilon_i | \Psi_i \rangle \dots\dots\dots(4)$$

Les codes ab-initio à base de la DFT consiste à diagonaliser un hamiltonien approximé en utilisant une base par deux approches numériques (diagonalisation directe ou minimisation directe) [9], cette méthode utilise plusieurs approximations comme l'approximation de Borne-Oppenheimer, fonctionnelle d'échange-corrélation, pseudo potentiel.....etc. Dans notre travail, on s'intéresse pas aux calcules toutes électrons mais on utilise les pseudopotentiels.

3. 4. 1 Les pseudopotentiels

Les pseudopotentiels ont révélés que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère. Au près du noyau, elles présentent des variations très rapides alors que loin du noyau leur comportement est presque constant. L'atome est constitué de deux types d'électrons : électrons du cœur (restent localisés sur les sites atomiques) et électrons du valence (responsables de la liaison et occupent des états électroniques étendus).

Les électrons de valence sont responsables de décrire les propriétés chimiques des matériaux, par conséquent, l'effet des électrons du cœur sont négligeable dans nos calculs. Ceci est réalisé par le remplacement du potentiel du Coulomb ionique par un pseudopotentiel et les pseudo-fonctions d'onde varient le moins possible dans la région de cœur. L'idée physique est que la charge du cœur est écrantée par les électrons du cœur tel que les électrons de valence voient un potentiel très faible. Les pseudo-potentiels sont caractérisées par :

- Les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir des pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'hamiltonien à toutes électrons (pour les énergies des états de valence).
- A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde à toutes électrons coïncident.

3. 4. 2 Construction du pseudopotentiel

Il est possible de construire un opérateur pseudopotentiels \hat{V}_{ps} . Il doit être satisfaisant pour l'équation de Schrödinger pour produire des pseudo-états propres de valence similaires aux états de valence en dehors de la région du cœur, lisses dans la région du cœur et

ayant la même énergie que les vraies états de valence. Une fonction d'onde de valence est composée en deux parties, l'une varie rapidement et l'autre varie doucement dans la région du cœur. Cette expression est conditionnée par l'orthogonalité des états de valence par rapport aux états du cœur :

$$|\Psi_v\rangle = |\Psi_{ps}\rangle + \sum \langle \Psi_c | \Psi_{ps} \rangle |\Psi_c\rangle \dots\dots\dots(5)$$

Où $|\Psi_v\rangle$ état de valence, $|\Psi_c\rangle$ état du cœur, $|\Psi_{ps}\rangle$ pseudo-état lisse de valence.

Cette expression peut être représentée par un opérateur de projection \hat{P} agissant sur le pseudo-état :

$$|\Psi_v\rangle = \hat{P} |\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(6)$$

$$\hat{P} = 1 - \sum |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| = 1 - \hat{P}_c \dots\dots\dots(7)$$

$$\hat{P}_c = \sum |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \dots\dots\dots(8)$$

L'équation (5) devient comme suit :

$$|\Psi_v\rangle = (1 - \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(9)$$

$|\Psi_v\rangle$ est satisfaisante pour l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\Psi_v\rangle = E |\Psi_v\rangle \dots\dots\dots(10)$$

En remplaçant l'état de valence par le pseudo-état de valence par le pseudo-état (équation (9))

dans l'équation (10) on obtient :

$$\hat{H} (1 - \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle = E (1 - \hat{P}_{ps}) |\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(11)$$

Avec arrangement des termes de l'équation (11) nous donne :

$$(\hat{H} + (E - \hat{H})\hat{P}_c)|\Psi_{ps}\rangle = E|\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(12)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \dots\dots\dots(13)$$

Donc l'équation (12) devient :

$$(\hat{H} + \hat{V} + (E - \hat{H})\hat{P}_c)|\Psi_{ps}\rangle = E|\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(14)$$

avec :

$$\Delta\hat{V} = (E - \hat{H})\hat{P}_c$$

Equation (14) donne :

$$(\hat{T} + \hat{V} + \Delta\hat{V})|\Psi_{ps}\rangle = E|\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(15)$$

En définissant le pseudo-potentiel $\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \Delta\hat{V}$ et le pseudo hamiltonien $\hat{H}_{ps} = \hat{T} + \hat{V}_{ps}$

l'équation (15) donne :

$$\hat{H}_{ps}|\Psi_{ps}\rangle = E|\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(16)$$

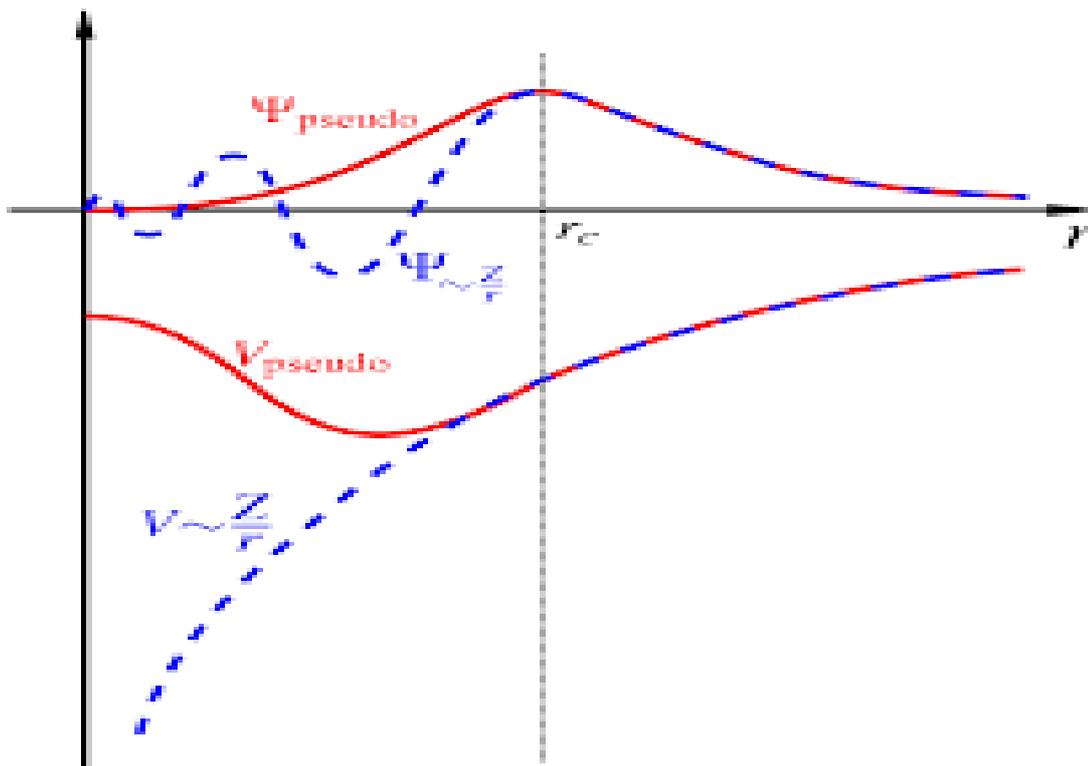


Figure 3. 1 : Tracé d'un pseudo potentiel V_{pseudo} et d'une pseudo-fonction Ψ_{pseudo} par rapport au potentiel ion-électron et à fonction d'onde

On constate que le pseudo-état de valence est un état propre du pseudo hamiltonien avec la même valeur propre que le vrais état de valence, et notre pseudo-état de valence était lisse dans la région du cœur. On résulte d'un pseudopotentiel mou et une pseudo-fonction lisse, aussi que les oscillations dans la fonction d'onde sont supprimées et le résultat est les pseudo-fonctions d'onde lisse efficaces dans la région du cœur, ainsi que l'effet relativistes peuvent inclus pour les atomes lourds.

3. 4. 3 Conditions de la construction d'un pseudopotentiel

Pour que ses pseudopotentiels sont utilisables, ils doivent vérifier certaines conditions :

- 1- Pour $r > r_c$ (rayon de coupure) la fonction d'onde de valence reste inchangée $\Psi_{ps} = \Psi$.

- 2- Pour $r = r_c$ pseudo-fonction d'onde coïncide avec celle du cœur .
- 3- Le décalage de phase causé par le cœur est inchangée, ceci signifie que les pseudo-potentiels sont différents pour chaque composante du moment angulaire.
- 4- La norme de la pseudo-fonction de valence dans le cœur est inchangée ;
- 5- Le pseudopotentiel il doit être additif.
- 6- Le pseudopotentiel il doit être transférable.

Il existe plusieurs méthodes qui sont utilisées pour les générer [1] :

- Hamann-Schluter-Chiang.
- Bachelet-Hamann-Schlutter.
- Kerker.
- Troullier-Martins.

3.5 Quantum espresso

3.5.1 Définition

Quantum espresso est un outil de chimie quantique, il est constitué d'une suite de logiciels permettant des calculs ab-initio de la structure électronique et d'autres propriétés des matériaux de dimensions. Ce nouveau code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il utilise comme base de projection les ondes planes. Il utilise aussi les pseudopotentiels (norme conservation, ultrasoft (ultra doux), dojo (vanderbelt / norme conservation).....etc) [10] .

3. 5. 2 Applications

Ce code présente un très grand intérêt dans la caractérisation et la compréhension des matériaux, il est utilisé dans divers applications scientifique tels que :

- Calculs des structures électroniques des matériaux et leurs relaxation.
- Calculs des énergies total et les structures de bande des matériaux.
- Calculs des géométries d'équilibres des différentes modules.
- Simulations et optimisations des structures.
- Résonance paramagnétique électronique (RPE).
- Dynamique moléculaire et stabilité et calculs des énergies KS.
- Calculs des DOS et visualiser les bandes électroniques et la cristallographie des structures avec combinaison des logiciels Xcrisden, Grace.....etc.

Grâce à toutes ses caractéristiques et au fait qu'il est gratuit, quantum espresso est devenu l'un des meilleurs code de la simulation utilisé en physique des matériaux et en chimie quantique.

Références

- [1] Karim Rezouali, Effet de confinement et de surface dans les nanostructures unidimensionnelles de nitrure de gallium et d'aluminium, thèse doctorat(univ-béjaia , Algerie) 2010.
- [2] Thierry Dudok de Wit : Dynamique moléculaire (univirsité of malaya), (2004).
- [3] P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamand structure.phys.Rev., 145:637, 1966.
- [4] M.Dzugutov. Glass formation in a simple monoatomic liquid with icosahedral inherent local order. Phys. Rev. A, 46:R2984, 1992.
- [5] F. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. Phys. Rev. B, 31 : 1954, 1985.
- [6] R. P .Feynman. Forces in molecules. Phys. Rev., 56:340, 1939.
- [7] P. Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries. Mol. Phys., 17 :153, 1969.
- [8] Christopher J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, New York, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, 153 - 189 p., poche (ISBN 978-0-471-48552-0, LCCN 2001057380).
- [9] M. C. Pyne, M. P. Tter, G. C. Allen, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for zb initio total energy calculation : Molecular dynamics and conjugate gradients. Rev. Mod. Phys., 64:1045, 1992.
- [10] Ivan Girotto, Nicola Varini, Filippo Spiga, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Layla Martin-Samos , Tommaso Gorni, Enabling of Quantum ESPRESSO to Petascale Scientific Challenges (2013).

Chapitre 04

Résultats et discussions

4.1 Introduction

L'industrie nanotechnologique est basée sur des matériaux performants pour répondre à ses besoins. A l'époque ce domaine n'a pas des résultats concrets sur le terrain mais seulement des hypothèses. Après la découverte d'un genre de matériaux appelées matériaux à 2D (ou mono-couche), ce rêve commence à se réaliser.

L'isolation du graphène en 2004 par Andre Geim et ses collaborateurs a provoqué une explosion immense dans le domaine de la recherche afin de fabriquer des dispositifs robustes [1]. Malheureusement ce matériau ne répond pas complètement à leurs exigences électroniques. L'aventure de la recherche s'est poursuivie jusqu'à la découverte d'un matériau prometteur en 2014 par des chercheurs à Shanghai appelées phosphorène noir à 2D [2]. Malgré cette découverte, elle présente un manque de stabilité et de rigidité [3].

La communauté scientifique pose son attention pour combiner ces deux matériaux pour avoir une structure hybride [4]. Pour décrire cette structure, nous avons utilisé une simulation afin de connaître ses propriétés physiques.

4.2 Méthode de calcul

Nous avons effectué nos calculs en utilisant un code très puissant appelé Quantum ESPRESSO. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise les ondes planes comme base de projection [5]. L'approximation GGA proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est utilisée pour le potentiel d'échange corrélation [6, 7].

Pour tenir compte de l'effet des électrons du cœur, chaque structure de l'hétérostructure a été simulée par le biais d'un réseau rectangulaire ou les potentiels ioniques ont été modélisés par les pseudopotentiels ultrasofts (ultrasoft) de Troulier-Martins [8].

La cellule unitaire de chaque système sélectionné est construite en combinant des cellules unitaires 1×4 de graphène et des cellules unitaires 1×3 de phosphorène le long des directions armchair et zigzag du phosphorène. Les vecteurs de base primitifs de la supercellule de l'hétérostructure sont choisis en commensuration avec celles des couches isolées. Suivant ce schéma, deux hétérostructures ont été construites. La première consiste en un dépôt d'un seul feuillet de phosphorène sur du graphène ($\text{BP} @ \text{Gr}$). La seconde consiste à mettre en sandwich un feuillet de phosphorène entre deux feuillets de graphène ($\text{Gr} @ \text{BP} @ \text{Gr}$). Il est à noter que cette hétérostructure contient deux variantes selon le type d'empilement des feuillets de graphène (AA et AB). Dans la configuration $\text{Gr} @ \text{BP} @ \text{Gr-AA}$, les atomes de carbone sont superposés alors que dans la configuration $\text{Gr} @ \text{BP} @ \text{Gr-AB}$ est obtenue en décalant le second feuillet de graphène de 1.42 \AA suivant la direction armchair du phosphorène. Le nombre d'atomes dans la supercellule $\text{BP} @ \text{Gr}$ et $\text{Gr} @ \text{BP} @ \text{Gr}$ est de 28 et 44 atomes, respectivement.

Afin de simuler un système isolé, nous avons introduit un vide de 22 Å suffisant pour éliminer toute interaction entre deux feuillets adjacents. Pour décrire correctement l'effet des forces de dispersion de van der Waals, nous avons fait usage de la méthode semi-empirique de Grimme (DFT-D2) [14, 15].

Cette méthode a été testée avec succès sur des systèmes à base de phosphorène ou elle a donné une prévision fiable pour aussi bien les distances interfeuillets et les énergies de liaison. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la méthode de la supercellule en utilisant une énergie de coupure d'environ 30 Ry pour l'expansion de la fonction d'onde électronique.

L'espace réciproque des hétérostructures a été échantillonné par une grille de points k spéciaux de $9 \times 4 \times 1$ comme suggéré par Monkhorst-Pack k [9], avec un lissage de Methfessel-Paxton de l'ordre de 0.01eV.

Comme test de la précision de la méthode et comme référence pour les calculs des hétérostructures, nous rapportons quelques propriétés du phosphorène pur. Pour ce faire, nous avons considéré une supercellule de phosphorène 1×3 le long de directions armchair et zigzag. Les intégrations dans la zone de Brillouin selon les trois axes ont été effectuées en utilisant une grille de $11 \times 5 \times 1$ Monkhorst pack k -points dans la zone de Brillouin [10].

Les constantes du réseau et les coordonnées internes du phosphorène pur ainsi que celles des hétérostructures sont minimisées par la méthode de gradient conjugué jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome soient inférieures ou égales à 0.01 eV/Å.

4.3 Phosphorène pur

Comme test pour la précision de la méthode et comme référence pour les calculs des hétérostructures, nous rapportons quelques propriétés du phosphorène tel que les constantes du réseau, les longueurs de liaison et la structure de bande.

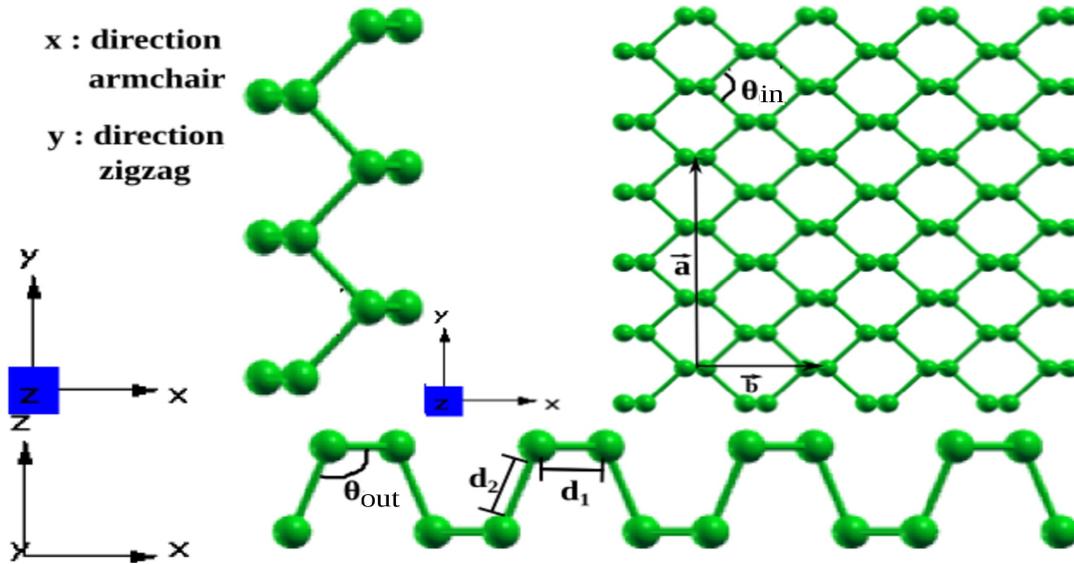


Figure 4.1 : la structure de phosphorène pur après sa relaxation

La figure 4. 1 montre la structure relaxée du phosphorène. Les paramètres structuraux calculés sont listés dans le tableau 1. Les paramètres du maille calculés par nos soins sont évalués à $a= 3.31 \text{ \AA}$ et $b= 4.56 \text{ \AA}$. La longueur de liaison entre les atomes de phosphore interplanar est de l'ordre de 2.25 \AA alors que celle entre les atomes de phosphore appartenant à différent plan est de 2.22 \AA .

Nos résultats s'accordent qualitativement bien avec les résultats rapportés dans la littérature [10, 11, 12].

Phosphorene non couvert	a (Å°)	b (Å°)	θ_{out} (°)	θ_{in} (°)	d₁ (Å°)	d₂ (Å°)
Nos résultats	3.31	4.56	103.62	96.22	2.22	2.25
Yan Li and all [10]	3.30	4.63	104.22	95.94	2.22	2.26
Andres Castellanos-Gomez and all [11]	3.27	4.48	103.69	98.15	2.16	2.20
Han Liu [12]	3.31	4.37	102.09	96.5	2.22	2.27

Tableau 1. récapitulatif des résultats obtenus

L'angle de liaison interplanaire θ_{in} et l'angle de liaison extraplanaire θ_{out} sont estimés 96.22° et 103.62°, respectivement, suggérant que le phosphorène n'est pas un système à liaison sp^2 pure.

La structure de bande (Voir figure 4. 5) indique que le phosphorène pur est un semi conducteur à gap direct au point Γ . La valeur du gap est estimée à 0.87 eV comparable au résultat obtenu dans une étude récente **[13]**. La légère différence est due au choix des pseudopotentiels et de la paramétrisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

La densité des états électronique (DOS) (voir figure 4. 3) montrent que aussi bien la bande valence que la bande conduction sont composées essentiellement d'une mixture d'états s et p du phosphore. Les états p dominent les bords de bande de valence et de bande de conduction en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature **[13]**.

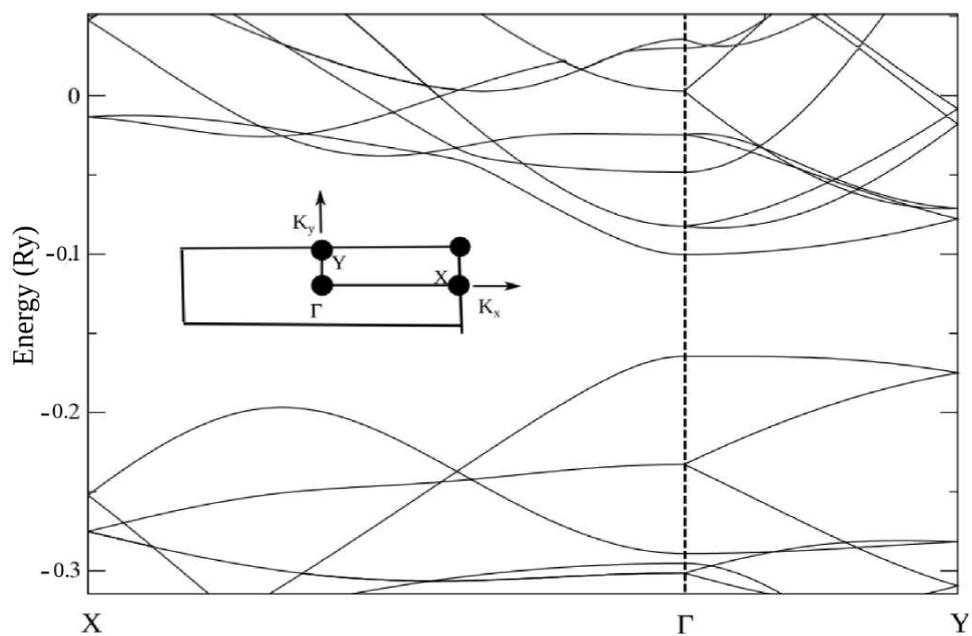


Figure 4. 2 : La structure de la bande électronique pour le phosphorène

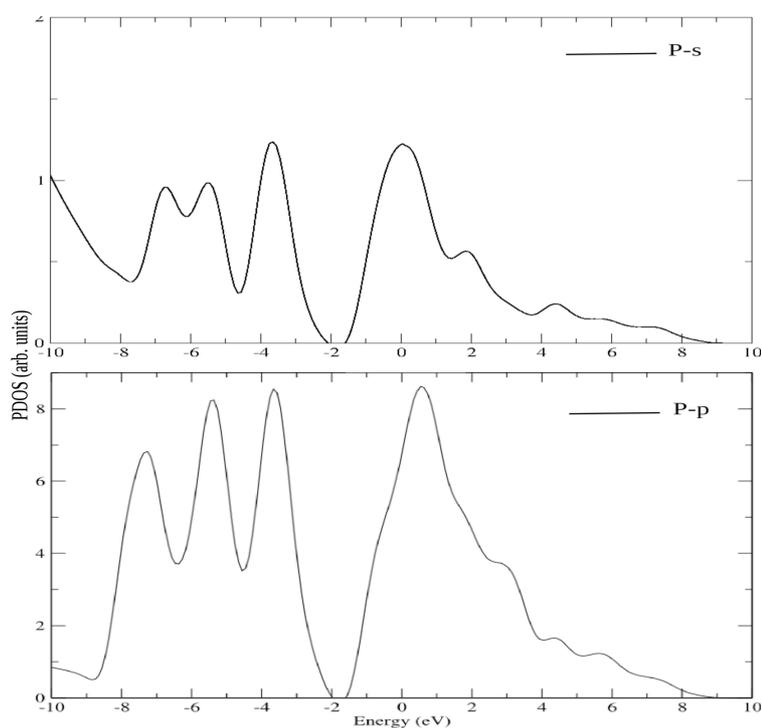


Figure 4. 3: les densités des états électroniques (DOS) de phosphorène

4. 4 Propriétés des hétérostructures

4. 4. 1 Propriétés structurales

4. 4 .1. 1 Hétérostructure BP@Gr

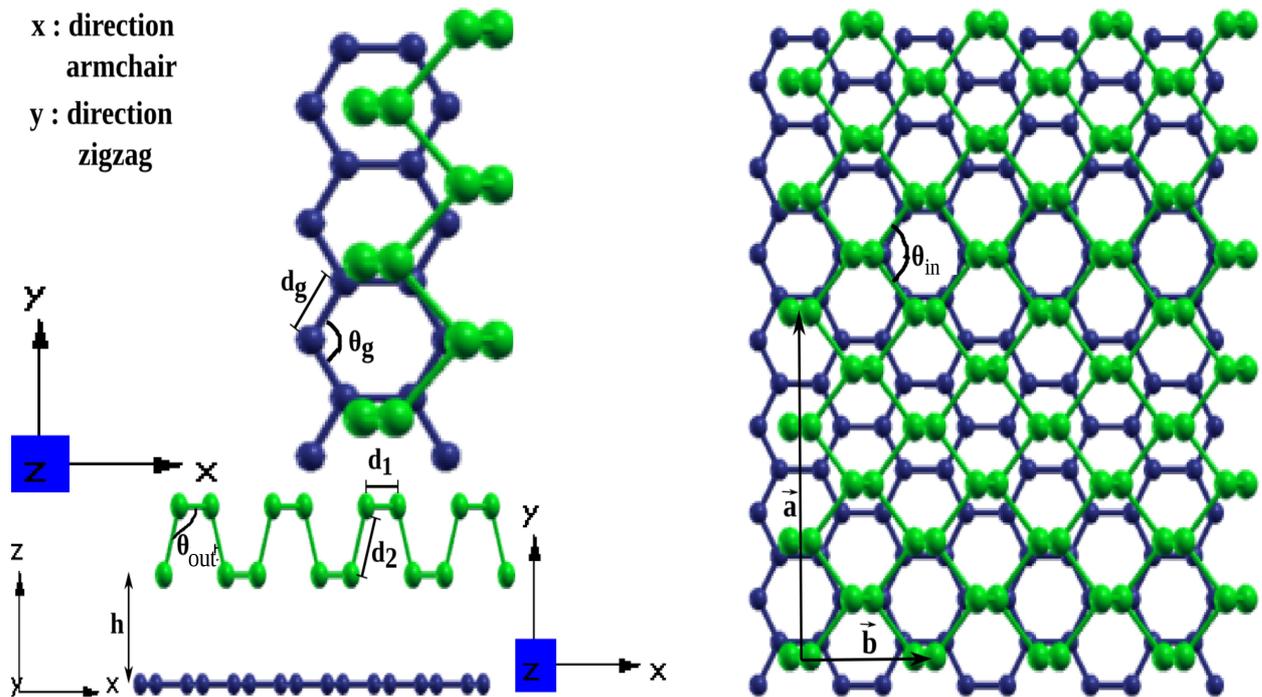


Figure 4. 4 : Hétérostructure BP@Gr après sa relaxation

La figure 4.4 illustre la structure relaxée de l'hétérostructure BP@Gr. Les résultats des calculs de paramètres structuraux sont insérés dans le tableau 2.

Comme on peut voir, le paramètre de maille de cette hétérostructure le long de la direction zigzag est égale à celui du phosphorène. À l'opposé celui le long de la direction armchair se dilate d'environ 2.63 %.

L'hétérostructure calculée subit une reconstruction pour abaisser l'énergie du système. Au cours de cette reconstruction, ce sont beaucoup plus les atomes de phosphore qui se meuvent donnant naissance à des changements des longueurs et des angles de liaisons du feuillet de

phosphore. Les angles de liaison diminuent de 1.06 % pour θ_{out} alors que θ_{in} diminue de 0.24 %.

BP@Gr	a (Å)	b (Å)		θ_{out} (°)	θ_{in} (°)	d₁ (Å)	d₂ (Å)		θ_g (°)	d_g (Å)	h (Å)
Nos résultats	3.31	4.44	phosphorene	102.519	95.986	2.23	2.25	graphène	118.09	1.45	3.38

Tableau 2 : récapitulatif des résultats obtenus

Les longueurs de liaisons entre les atomes de phosphore appartenant au même plan « d_1 » sont étirées avec des valeurs d'environ 0.44 %. Les longueur de liaison extarplanaire d_2 restent insensibles à l'effet de contrainte uniaxial engendrée par la présence du graphène.

En outre, il est à noter que le graphène n'a pas subit aucune reconstruction du fait de ses propriétés mécaniques extraordinaire (voir tableau 2). D'ailleurs, l'angle de liaison θ_g est trouvé égale à 118.09° et la longueur de liaison d_g est évaluée à 1.45 Å en étroit accord avec les paramètre du graphène isolé [16]. La distance de séparation entre le graphène et le phosphorène calculée par nos soins est égale 3.38 Å en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature [13].

4. 4. 1. 2 Hétérostructure Gr@BP@Gr

4. 4. 1. 2. 1 Hétérostructure Gr@BP@Gr - AA

La structure relaxée de cette configuration est montrée à la figure 4. 5 et les résultats de nos calculs sont insérées dans le tableau 3.

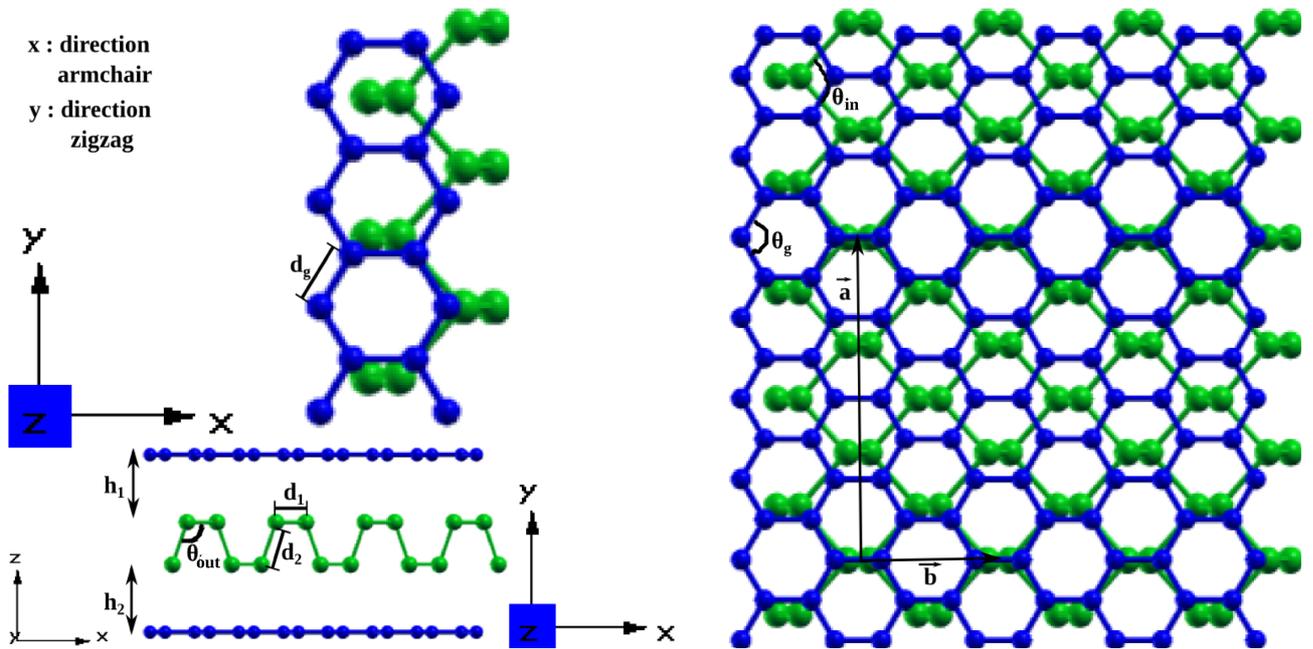


Figure 4. 5 : Hétérostructure Gr@BP@Gr-AA après sa relaxation

Gr@BP@Gr AA	a (Å°)	b (Å°)	phosphorene	θ_{out} (°)	θ_{in} (°)	d_1 (Å°)	d_2 (Å°)	graphène	θ_g (°)	d_g (Å°)	h_1 (Å°)	h_2 (Å°)
Nos résultats	3.31	4.44			102.42	95.59	2.23		2.25		120.90	1.45

Tableau 3 : récapitulatif des résultats obtenus

On remarque que le paramètre de maille de l'hétérostructure le long de la direction zigzag est égale à celui du phosphorène pur. À l'opposé celui long de la direction armchair se dilate d'environ 2.63 %. Ce comportement est aussi observé dans le cas de l'hétérostructure BP@Gr.

Similaire au cas de l'hétérostructure BP@Gr, la structure de cette hétérostructure subit elle aussi une reconstruction qui se résume à ce qui suit :

Les angles de liaisons interpalatine θ_{out} et extraplanaire θ_{in} sont diminués de 1.15 % et 0.65 %, respectivement. Par comparaison avec la structure du phosphorène, les longueurs de liaisons entre les atomes de phosphore, se dilatent d'environ 0.44 % pour les longueurs de liaison interplanaires d_1 alors que les liaisons extraplanaires d_2 restent inchangées.

Comparée avec le feuillet de graphène de la structure BP@Gr, l'angle de liaison θ_g entre les atomes de carbone croît de 2.33 %. Les longueurs de liaisons carbone – carbone restent insensibles à la présence du phosphorène. Les deux feuillets du graphène sont positionnés à des distances différentes du plan du phosphorène. Ce comportement est fort probablement dû au fait que les atomes de carbone appartenant aux deux plans du graphène ne subissent pas la même force de van der Waals à cause du caractère janus du phosphorène. Ces deux distances notées h_1 et h_2 augmentent de 1.16 % et 0.87 % respectivement (par comparaison à celle de BP@Gr).

4. 4. 1. 2. 2 Hétérostructure Gr@BP@Gr-AB

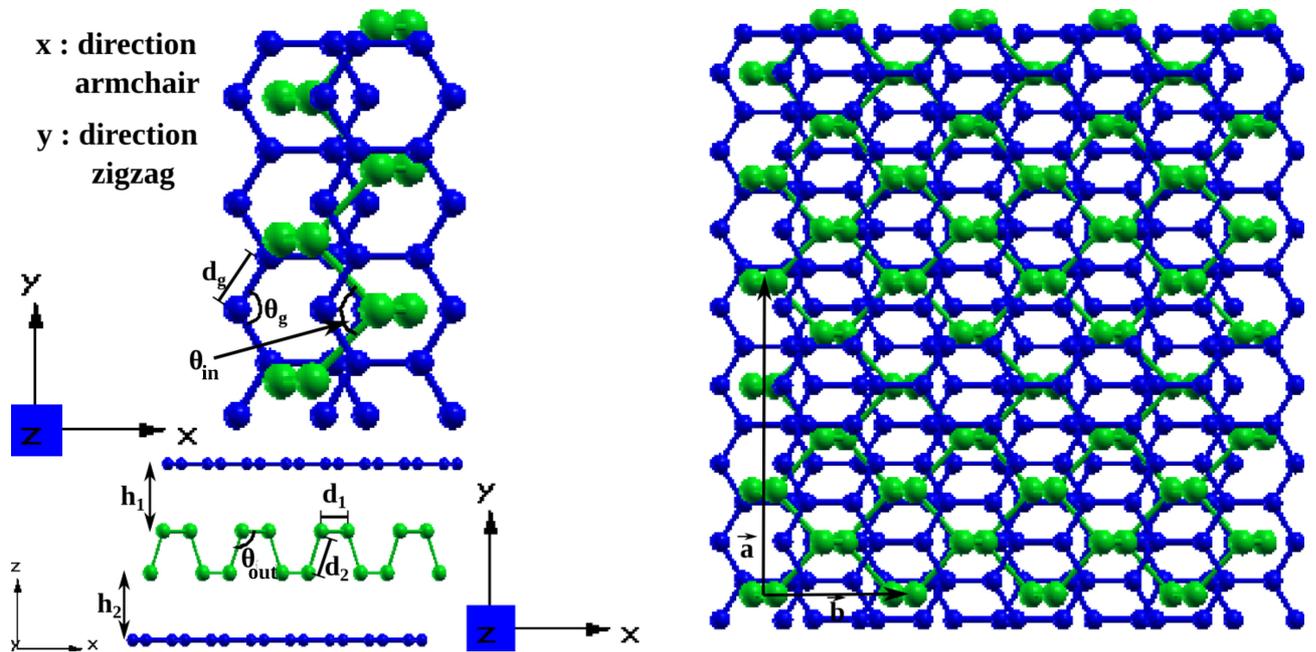


Figure 4. 6: Hétérostructure Gr@BP@Gr -AB après relaxation

Figure 4. 6 montre la structure optimisée de la configuration AB de l'hétérostructure Gr@BP@Gr après relaxation de ses atomes.

Les résultats de nos calculs sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Gr@BP@Gr AB	a (Å°)	b (Å°)	phosphorene	θ_{out} (°)	θ_{in} (°)	d_1 (Å°)	d_2 (Å°)	graphène	θ_g (°)	d_g (Å°)	h_1 (Å°)	h_2 (Å°)
Nos résultats	3.31	4.44			102.49	95.69	2.23		2.25		118.16	1.45

Tableau 4 : récapitulatif des résultats obtenues

Comme dans le cas des hétérostructures précédemment présentées, l'hétérostructure Gr@BP@Gr-AB voit elle aussi uniquement son paramètre de maille le long de la direction zigzag subir une dilatation d'environ 2.63 %.

Les angles de liaison θ_{out} et θ_{in} décroît de 1.08 % et 0,54 % respectivement. Les longueurs de liaisons entre les atomes de phosphore sont étirées de 0.44 % pour les longueur de liaison d_1 alors que les liaisons d_2 restent inchangées. Pour le feuillet de graphène, la reconstruction est négligeable. L'angle de liaison θ_g croît de 0.06 % alors que les longueurs de liaisons restent insensibles à la présence du phosphorène. Les distances entre le graphène et phosphorène h_1 et h_2 montrent une même augmentation de l'ordre 0.58 %.

4. 4. 2 Propriétés électroniques

Dès lors que le phosphorene est un semiconducteur possédant un gap direct, il est intéressant d'étudier comment la bande interdite de ce matériau va évoluer en présence du graphène. Ainsi, les bandes interdites des hétérostructures BP@Gr et Gr@BP@Gr ont été calculées et comparées à celle du phosphorène isolé. Similaire avec les sous-unités isolées, nous observons que la structure de bande de chaque hétérostructure considérée une superpositions de celles des composants individuels.

4. 4. 2. 1 Hétérostructure BP@Gr

Figure 4.7 montre la structure de bande de l'hétérostructure BP@Gr. Il est clairement établi que la phosphorène perd sa semiconductivité en présence du graphène. La structure hybride ainsi obtenue est maintenant un métal où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se touchent en un point de la zone de Brillouin situé à $0.79 \Gamma Y$.

Cependant, une inspection minutieuse montre que l'interaction faible entre le phosphorène et le graphène engendre une croissance du gap de 0.08 eV. La largeur du gap est 0.95 eV (0.87 eV sans graphène). Cette augmentation du gap résulte de l'interaction entre les orbitales P_z du phosphorène avec les orbitales π graphène.

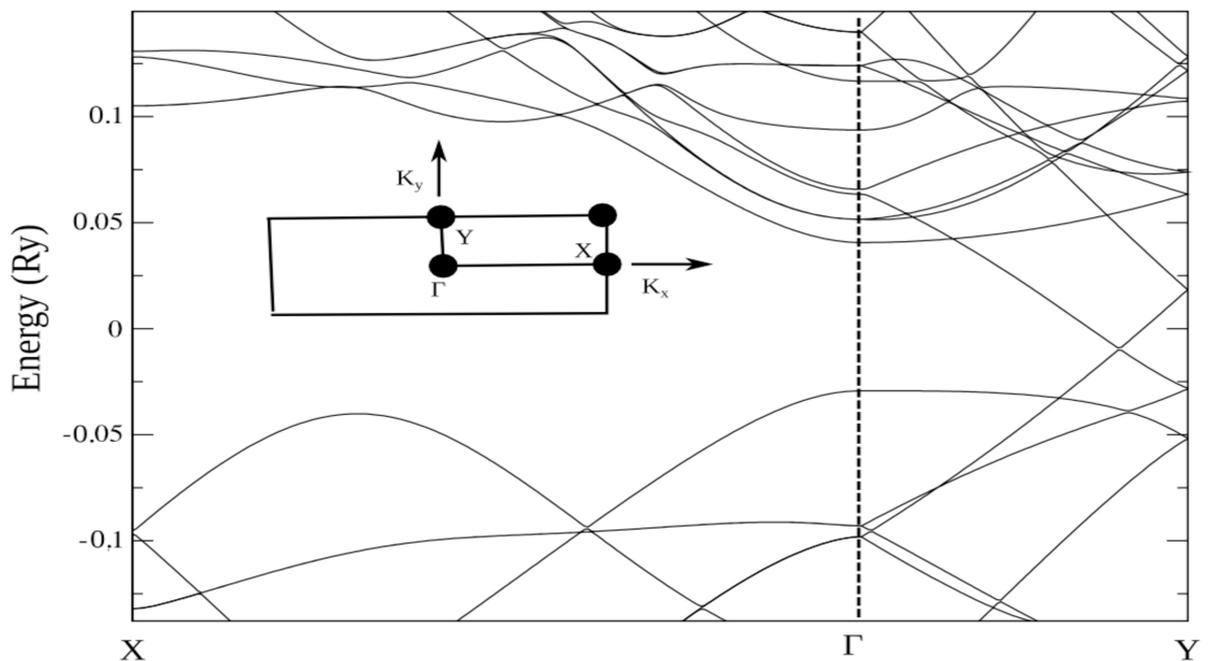


Figure 4. 7 : La structure de bande pour BP@Gr.

Pour avoir un aperçu sur le caractère des états de plus basses orbitales moléculaires non-occupées (LUMO) et des plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO), nous avons calculé les densités des états électroniques (PDOS) illustrées en figure 4. 8.

Les courbes PDOS montrent que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont contribués par les orbitales p du carbone. Les bord de bande du phosphorène sont essentiellement formés par les les états p_z du phosphorène et les orbitales π du graphène.

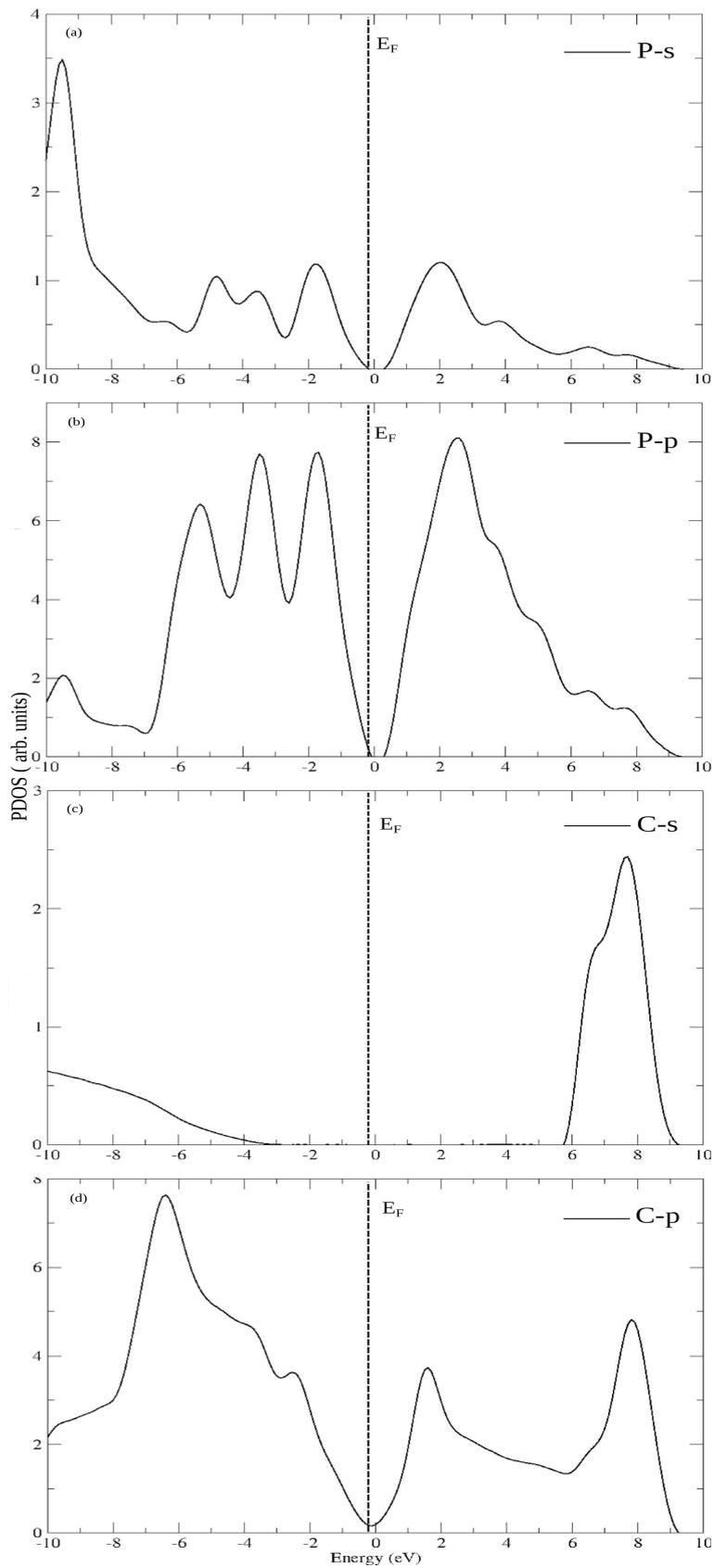


Figure 4. 8 : Les densités des états électroniques BP@Gr.

4. 4. 2. 2 Hétérostructure Gr@BP@Gr

La figure 4. 9 montre que l'hétérostructure Gr@BP@Gr est un métal. Le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction se touchent en un point de la zone de Brillouin se trouvant entre les points de hautes symétries Γ et Y situé a environ $0.78 \Gamma Y$. Comme dans le cas de l'hétérostructure BP@Gr, l'interaction faible entre le phosphorène et les deux feuillets de graphène engendre une croissance du gap du phosphorène pour les deux configurations considérées ici. Pour la configuration AA, le gap augmente de 0.21 eV alors que celui de la configuration AB augmente d'environ 0.22 eV . La largeur du gap du phosphorène en configuration AA et AB est de 1.08 eV et 1.09 eV , respectivement (0.87 eV sans graphène). Cette augmentation du gap résulte de l'interaction entre les orbitales P_z du phosphorène avec les orbitales π des deux plans de graphène.

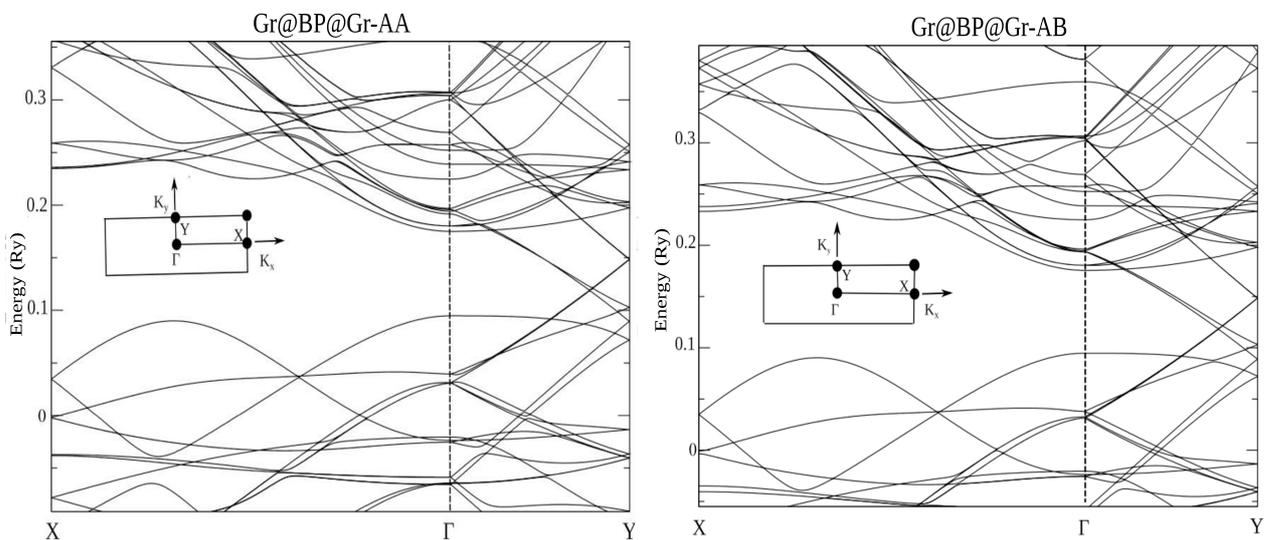


Figure 4. 9 : les structures de bande pour les Hétérostructures Gr@BP@Gr

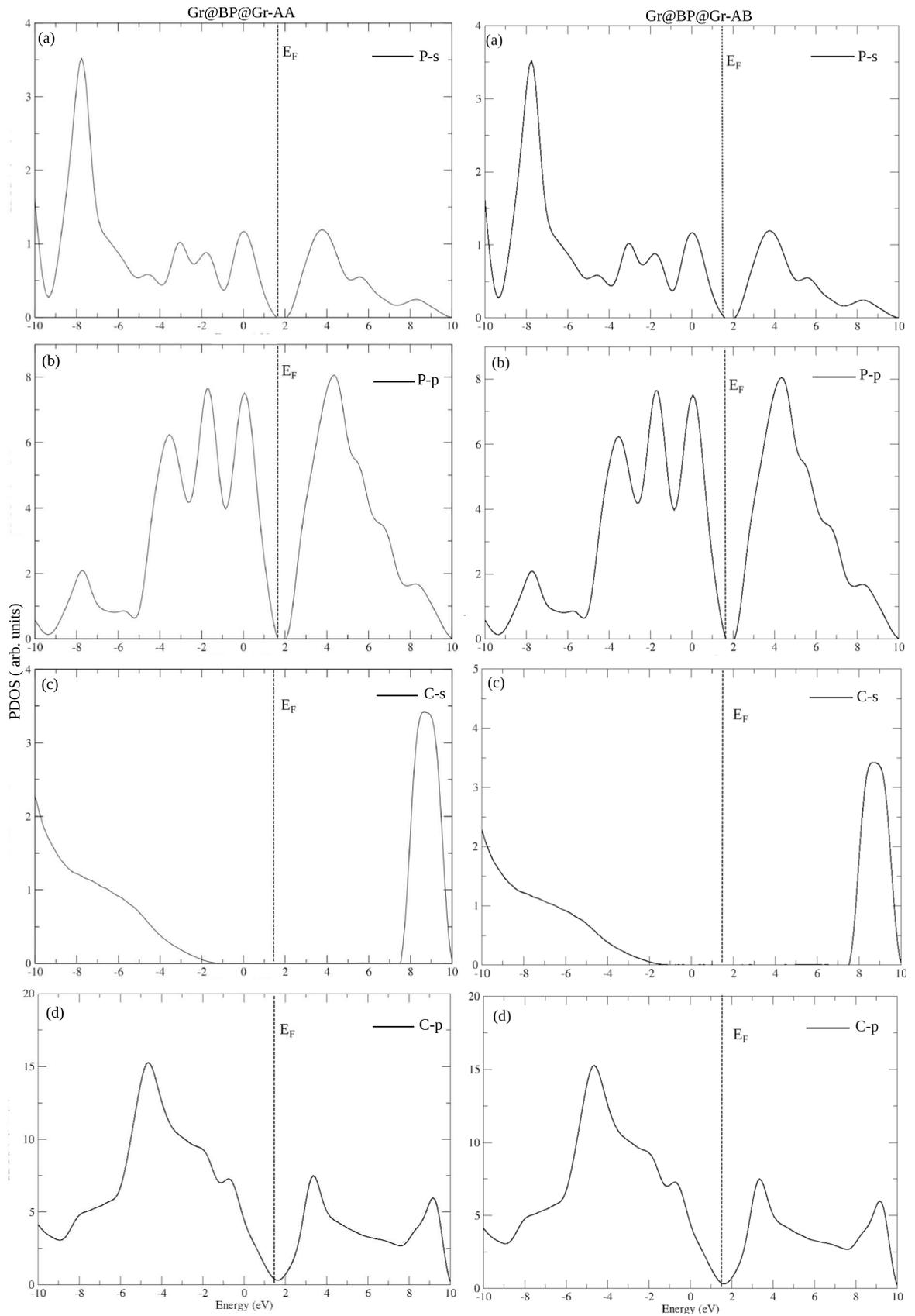


Figure 4. 10 : les densités des états électroniques pour les Hétérostructures Gr@BP@Gr.

Les densités des états électroniques (voir la figure 4. 10) de la configuration AA et AB, montre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont contribues par les orbitales p du graphène. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction du phosphorène sont contribues les orbitales p_z du phosphorène et les orbitales π du graphène.

Références

- [1] Jean-Noël Fuchs et Mark Oliver Goerbig, « Le graphène, premier cristal bidimensionnel », Pour la Science, mai 2008, p. 36–41.
- [2] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye, Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility ACS NANO 8, 4033 (2014).
- [3] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan et T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor, Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010).
- [4] Wood, J. D.; Wells, S. A.;Jariwala, D.; Chen, K.-S.; Cho, E.;Sangwan, V. K.; Liu, X.;Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Her- sam, M. C. Effective Passivation of Exfoliated Black Phos- phorus Transistors against Ambient Degradation.Nano Lett.2014, 14, 6964-6970.
- [5] Ivan Giroto, Nicola Varini, Filippo Spiga, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Layla Martin-Samos , Tommaso Gorni, Enabling of Quantum ESPRESSO to Petascale Scientific Challenges phys rev lett (2013)
- [6] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [7] Karim Rezouali, Effet de confinement et de surface dans les nanostructures unidimensionnelles de nitrure de gallium et d'aluminium, thèse doctorat(univ-béjaia , Algérie) 2010.
- [8] N.Troulier J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [9] H.J. Monkhorst J.K. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [10] Yan LI, Shengxue Yang, and Jingbo Li, Modulation of electronic properties of ultrathin black phosphorus by strain and electrical field, The journal of physical chemistry, 118, 23970-23976, (2014).

- [11] Andres Castellanos-Gomez, Leonardo Vicarelli, Elsa Prada, Joshua O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, Sofya I. Blanter, Dirk J. Groenendijk, Michele Buscema, Gary A. Steele, J. V. Alvarez, Henny W. Zandbergen, J. J. Palacios and Herre S.J. van der Zant, Isolation and characterization of few-layer black phosphorus 10.1088/2053-1583/1/2/025001 (2014).
- [12] Han Liu, Yuchen Du, Yexin Deng and Peide D. Ye, Semiconducting Black Phosphorus: Synthesis, Transport Properties and Electronic Applications.
- [13] Yongqing Cai, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang, Electronic Properties of Phosphorene/Graphene and Phosphorene/Hexagonal Boron Nitrides Heterostructures The journal of PHYSICAL CHEMISTRY (2015).
- [14] S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787 (2006).
- [15] V. Barone et al., J. Comp. Chem. 30, 934 (2009).
- [16] A.H.Castro Neto, F.Guinea, N.M.K.Peres, K.S.Novoselov, and A.K.Geim the electronic properties of graphene phys. Rev. Lett (Arxiv) : 0709,1163v2 (2009).

Conclusion générale

Dans notre travail, nous avons étudié la structure et les propriétés électroniques de phosphorène pur et les hétérostructures graphène/phosphorène (BP@Gr, Gr@BP@Gr). Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le choix de la fonctionnelle GGA est dicté par le fait qu'elle a été utilisée avec succès pour traiter ce type de matériaux.

Nous avons commencé notre étude par phosphorène pur comme une structure de référence, Nous avons trouvé que notre structure de phosphorène pur après sa relaxation n'est pas un système à liaison sp^2 pure, et sa structure électronique indique qu'il est un semi conducteur à gap direct, les calculs de la DOS montrent que ses états p dominent les bords de bande de valence et de bande de conduction.

En référence à la structure de phosphorène pur, nous avons trouvé que nos hétérostructures (BP@Gr, Gr@BP@Gr) relaxées subissent à des reconstructions afin d'abaisser leurs énergies de système, ces reconstructions se concernent les atomes de phosphorène, par contre les atomes de graphène n'ont pas subit aucune reconstruction en raison de ses propriétés mécaniques extraordinaire.

D'après La structure électronique de BP@Gr, nous avons constaté que cette hétérostructure est un métal de fait que le phosphorène perd sa semiconductivité en présence de graphène, aussi la croissance du gap résultante d'interaction faible entre les orbitales P_z du phosphorène avec les orbitales π du graphène. Sa DOS montre que les bords de bande

du phosphorène sont essentiellement formés par les états P_z du phosphorène et les orbitales π du graphène.

Nous avons trouvé la possibilité d'existence de deux configurations pour l'hétérostructure Gr@BP@Gr (AA et AB), d'où les deux feuillets du graphène sont positionnés à des distances différentes du plan de phosphorène. Ceci prouve que les atomes de carbones appartenant aux deux plans du graphène ne subissent pas la même force de Van der Waals à cause du caractère janus du phosphorène pour AA, par contre, celles du AB sont similaires. Cette hétérostructure est un métal comme l'indique sa structure électronique. Sa DOS montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dus aux orbitales p du graphène. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction du phosphorène sont dus aux les orbitales p_z du phosphorène et les orbitales π du graphène.

D'après ses propriétés structurales et électroniques, on peut conclure qu'il est possible de répondre aux besoins de l'industrie nanotechnologique par l'exploitation de notre hétérostructure Gr@BP@Gr.

Et comme perspectives de ce travail, on peut aussi étudier les propriétés optiques, magnétiques, vibrations de réseau et l'étude excitonique pour cette hétérostructure. Ainsi qu'on peut essayer de remplacer le graphène par un matériau d'une autre espèce (Si, Ge).

Résumé

Le but de ce mémoire est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de phosphorène noir entre deux couches de graphène.

Nous avons utilisé le code Quantum ESPRESSO et la méthode des supercellules. Nous avons choisi comme référence la structure de phosphorène pur, après l'étude de cette structure nous avons étudié celle de BP@Gr, et celle de Gr@BP@Gr en ses deux configuration AA et AB. Nous avons trouvé que ces hétérostructures subissent à des reconstructions (mouvent des atomes de phosphorène), avec non reconstruction des atomes de carbone pour graphène (propriétés mécaniques extraordinaire).

Nous avons remarqué que le phosphorène perd sa semiconductivité en présence de graphène et la croissance de gap entre ce de phosphorène pur et nos hétérostructures. Leurs densités des états électroniques DOS indiquent que les bords de bande de valence et bande de conduction sont dus aux orbitales p du phosphorène et les orbitales π du graphène.

Nous avons trouvé que l'hétérostructure Gr@BP@Gr peut être capable de répondre aux besoins de l'industrie nanotechnologique.

Mots clés : phosphorène entre deux couches de graphène, phosphorène pur, graphène, phosphorène sur graphène, Hétérostructures graphène/phosphorène.