

## Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>vii</b>
<b>Abréviations</b>	<b>viii</b>
<b>Résumé</b>	<b>ix</b>
<b>abstract</b>	<b>x</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>xi</b>
<b>1 Généralités sur le dioxyde de molybdène, Notion de dopage et jonction p-n</b>	<b>1</b>
1.1 Structure cristalline du MoO <sub>2</sub> . . . . .	1
1.1.1 Étude spectroscopique du MoO <sub>2</sub> . . . . .	2
1.2 Synthèse du MoO <sub>2</sub> . . . . .	3
1.2.1 Synthèse du MoO <sub>2</sub> en 3D par réduction du MoO <sub>3</sub> . . . . .	3
1.2.2 Préparation des monocouches de MoO <sub>2</sub> . . . . .	5
1.3 Structure en H et en T du MoO <sub>2</sub> hexagonal . . . . .	7
1.4 Propriétés du MoO <sub>2</sub> . . . . .	7
1.4.1 Propriétés électroniques du MoO <sub>2</sub> . . . . .	7
1.4.2 Propriétés Optiques du MoO <sub>2</sub> . . . . .	8
1.4.3 Propriétés mécaniques du MoO <sub>2</sub> . . . . .	9
1.5 Quelques applications du dioxyde de Molybdène . . . . .	10
1.5.1 Utilisation du MoO <sub>2</sub> dans les batteries Li-Ion . . . . .	10
1.5.2 Autres applications du MoO <sub>2</sub> . . . . .	10
1.6 Notion de dopage et jonction p-n . . . . .	11
1.6.1 Semi-conducteur de type n. . . . .	11
1.6.2 Semi-conducteur de type p . . . . .	11
1.6.3 Semi-conducteur compensé . . . . .	12
1.6.4 Position du niveau de Fermi . . . . .	12
1.6.5 Jonction p-n . . . . .	12
<b>2 Outils théoriques et Méthodologiques</b>	<b>14</b>
2.1 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger . . . . .	14
2.1.1 Calculs ab initio . . . . .	14
2.1.2 Équation de Schrödinger d'un système à N corps . . . . .	15
2.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	16
2.1.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock . . . . .	16
2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	19
2.2.1 Origine . . . . .	19
2.2.2 Philosophie de la théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	19

2.2.3	Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	20
2.2.4	Équations de Kohn et Sham . . . . .	21
2.3	Types de fonctionnelles . . . . .	23
2.3.1	Approximation de la densité locale ( <i>Local Density Approximation en anglais</i> ) . . . . .	23
2.3.2	Approximation du Gradient Généralisé (GGA) . . . . .	24
2.3.3	Fonctionnelles hybrides . . . . .	24
2.4	Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	25
2.4.1	Cycle auto-cohérent . . . . .	25
2.4.2	Implémentation de la DFT . . . . .	25
2.5	Ondes planes et pseudo-potentiels . . . . .	26
2.5.1	Ondes planes . . . . .	26
2.5.2	Méthode des Pseudo-potentiels . . . . .	28
2.6	Présentation d'un Code de calcul : Quantum Espresso . . . . .	30
2.6.1	Simulations de base . . . . .	30
2.6.2	Fichier d'entrée QE . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Résultats et Discussions</b>	<b>33</b>
3.1	Propriétés structurales et électroniques de la monocouche de MoO <sub>2</sub> pure . . . . .	33
3.1.1	Test de convergence . . . . .	33
3.1.2	Propriétés structurales du MoO <sub>2</sub> pur . . . . .	34
3.1.3	Propriétés électroniques du MoO <sub>2</sub> pur . . . . .	35
3.1.4	Analyse de la stabilité . . . . .	36
3.2	Supercellule de MoO <sub>2</sub> . . . . .	37
3.3	Étude des propriétés structurales et électroniques de la monocouche de MoO <sub>2</sub> dopée p ou n . . . . .	37
3.3.1	Propriétés structurales . . . . .	37
3.3.2	Propriétés électroniques . . . . .	38
3.4	Empilement des monocouches de MoO <sub>2</sub> . . . . .	43
3.5	Propriétés structurales . . . . .	43
3.5.1	Étude de la bicouche de MoO <sub>2</sub> pure . . . . .	43
3.5.2	Étude des propriétés structurales des empilements de la monocouche de MoO <sub>2</sub> dopés p et n . . . . .	45
3.6	Étude des propriétés électroniques des empilements de la monocouche de MoO <sub>2</sub> dopés . . . . .	47
3.6.1	Les bandes . . . . .	47
3.6.2	Transfert de Charge à la jonction . . . . .	50
<b>Bibliographie</b>		<b>55</b>

## Table des figures

1.1.1 Structure cristalline monoclinique du MoO <sub>2</sub> . . . . .	2
1.1.2 Diagramme de diffraction des Rayons X par la poudre de MoO <sub>2</sub> tétragonal. . . . .	3
1.2.1 Schéma de réduction du MoO <sub>3</sub> en MoO <sub>2</sub> en présence du dihydrogène.	4
1.2.2 Schéma donné par le microscope électronique à balayage. . . . .	4
1.2.3 Mécanisme de réactions possibles proposé pour le processus de réduction du MoO <sub>3</sub> en MoO <sub>2</sub> en présence du mélange de gaz de CO et CO <sub>2</sub> . α est le degré de réaction. . . . .	5
1.2.4 Monocouches de dioxyde de molybdène hexagonales et Rectangulaires obtenues par CVD . . . . .	6
1.3.1 Structure en H du MoO <sub>2</sub> de groupe d'espace P6m2 à gauche et à droite celle en T . . . . .	7
1.4.1 Structure de bande (a) et PDOS (b) du MoO <sub>2</sub> en 3D [33], structure de bande et PDOS (c) de la monocouche de MoO <sub>2</sub> en 2D. . . . .	8
1.5.1 Présentation schématique de l'accumulateur Li-ion le plus couramment utilisé, sur des anodes en graphite et des cathodes en LiCoO <sub>2</sub> . .	10
2.2.1 Schéma illustrant la conséquence du premier théorème de Hohenberg et Kohn . . . . .	20
2.2.2 (a) Système réel d'électrons en interaction dans le potentiel réel. (b) système fictif d'électrons indépendants en mouvement dans un potentiel effectif. . . . .	21
2.4.1 Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.	26
2.5.1 Première zone de Brillouin d'une structure hexagonale . . . . .	28
2.5.2 Représentation schématique de la méthode du pseudopotentiel[66] . .	29
3.1.1 Tests de convergence sur l'énergie cinétique de coupure et des points k. .	34
3.1.2 Test de convergence sur l'enrgie totale du système en fonction du parametre de maille. . . . .	35
3.1.3 Bandes et PDOS. . . . .	36
3.1.4 Bandes des phonons. . . . .	36
3.2.1 Supercellule 4 × 4 . . . . .	37
3.3.1 Cellules 4 × 4 dopées respectivement au Nb, N, Tc et F en vue de dessus.	38
3.3.2 Bandes de la supercellule non dopée . . . . .	39
3.3.3 Bandes des structures dopées de type p . . . . .	39
3.3.4 Bandes des structures dopées de type n . . . . .	39
3.3.5 Densité d'état de la monocouche non dopée. . . . .	40
3.3.6 Denité d'état totale et projetée des monocouches 4 × 4 dopées. . . . .	41
3.3.7 Différence de charges de la supercellule dopée P. . . . .	42
3.3.8 Différence de charge de la supercellule dopée N. . . . .	42

3.5.1 Différents types d'empilements verticaux [75]. . . . .	43
3.5.2 Variation de l'énergie totale du système en fonction de la distance d'équilibre entre bicouche pour $c = 15\text{\AA}$ (a) et $c = 22\text{\AA}$ (b) . . . . .	44
3.5.3 Courbes de dispersion des phonons de la bicouche de $\text{MoO}_2$ pour $c = 15\text{\AA}$ (a) et $c = 22\text{\AA}$ (b) calculées avec la GGA . . . . .	45
3.5.4 Homo-jonction verticale (a) et latérale (b). . . . .	45
3.5.5 Homo-structures dopées. . . . .	46
3.6.1 Bandes des empilements de monocouches de $\text{MoO}_2$ non dopées . . . . .	47
3.6.2 Bandes des empilements verticaux dopés P-N . . . . .	48
3.6.3 Densité d'état des empilements verticaux dopés P-N. . . . .	49
3.6.4 Bandes des empilements latéraux dopés P-N. . . . .	49
3.6.5 Différences de charges des empilements verticaux dopés P-N. . . . .	50
3.6.6 Différences de charges des empilements latéraux dopés P-N. . . . .	51

## Liste des tableaux

1.4.1 Constantes élastiques du MoO <sub>2</sub> et du Graphène . . . . .	9
3.1.1 Distances interatomiques et angle de Valence du MoO <sub>2</sub> . . . . .	34
3.3.1 Distances interatomiques et angle de Valence du MoO <sub>2</sub> . . . . .	38
3.3.2 Énergie de formation des structures dopées . . . . .	38
3.5.1 Énergie de formation des structures dopées. . . . .	46
3.6.1 Gap des matériaux empilés horizontalement calculés avec la GGA. . .	50

## Dédicace

À mes parents et à tous ceux qui me  
sont chers

## Remerciements

Le présent travail a été principalement réalisé au sein du Laboratoire de Sciences des Matériaux de l'Université de Yaoundé I sous la direction du Docteur **Anne Justine ETINDELE (Chargé de Cours)**.

Ce travail d'initiation à la recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans le soutien des personnes à qui je souhaite exprimer ici mes sincères remerciements.

- Je tiens tout d'abord à remercier le **Dieu** tout puissant pour tous les bienfaits qu'il m'a accordé ;
- J'exprime mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur, **le Docteur Anne Justine ETINDELE (Chargé de cours)** de l'Université de Yaoundé I pour sa confiance, sa disponibilité et le grand intérêt qu'elle m'a toujours manifesté, durant ma formation et la préparation de ce mémoire ;
- Mes plus vifs remerciements s'adressent au **Professeur NDJAKA Jean-Marie Bienvenue, Chef de département de physique et Chef de laboratoire de Sciences des Matériaux**, de m'avoir permis de suivre cette formation au sein de son laboratoire ;
- Je remercie le **Professeur NANA ENGO Serge Guy**, de m'avoir accordé son soutien depuis plus de quatre ans, par ses conseils, ses orientations et son attention pour la confection de ce travail ;
- Merci à ma tante **BISSAMA BAKINGA** pour ses conseils et ses encouragements.
- Mes remerciements vont à **TSEMO PENIEL BERTRAND**, mon ami personnel avec qui j'ai cheminé et travaillé pendant ces années de recherche, ainsi que **DEHO LAPA PERRY, DJOUMESSI FRANKLIN et ANEFO PATRICIA**, qu'ils retrouvent ici l'expression de ma sincère gratitude ;
- J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude particulièrement à mon amie **Anne Rachel TCHEUDJUI KAMGA** d'avoir partagé avec moi mes angoisses et tout le soutien qu'elle m'a apporté pendant les périodes difficiles de ce travail ;
- Mes remerciements vont aussi, à l'endroit des doctorants du laboratoire qui sont devenus bien plus que la famille ;
- Je souhaite finir en remerciant chaleureusement ma famille. pour l'éducation qu'ils m'ont donnée pendant mon long parcours d'études et de recherche ;
- À toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

## Abréviations

2D	: Deux dimensions
3D	: Trois dimensions
AFM	: Atomic Electronic Microscopy
CVD	: Chemical Vapor deposition
DFT	: Density Functional Theory
DFPT	: Density Functional Perturbation Theory
DOS	: Density of state
ESPRESSO	: opEn-Source Package for Research in Electronic, Structure, Simulation and Optimization
F	: Fluor
GGA	: Generalized Gradient Approximation
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
HK	: Hohenberg et Kohn
KS	: Kohn-Sham
LDA	: Local Density Approximation
LSDA	: Local Spin Density Approximation
MEB	: Microscope électronique à balayage
MoO <sub>2</sub>	: Dioxyde de Molybdène
N	: Azote
Nb	: Niobium
PDOS	: Projected Density Of State
QE	: Quantum Espresso
Tc	: Technétium
TMDC	: Transition Metal Dichalcogenide
TMDO	: Transition Metal Dioxide

## Résumé

La monocouche de dioxyde de molybdène est un matériau de la famille des dioxydes de métaux de transition. Elle a suscité, du fait de ses propriétés, un intérêt majeur pour des applications en électronique, microélectronique, dans les batteries Li-ion, dans les dispositifs à effet de champ, comme super-condensateurs, etc. Ces dernières années, plusieurs méthodes de synthèse de monocouches de  $\text{MoO}_2$  ont été développées (Réduction du  $\text{MoO}_3$ , exfoliation mécanique, CVD, procédé hydrothermal). Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du dopage p et n sur les propriétés structurales et électroniques des monocouches et des bicouches de  $\text{MoO}_2$  en utilisant comme dopants Nb et N pour le dopage de type p, Tc et F pour le dopage de type n par substitutions atomiques. Cette étude montre que, la présence d'une impureté dans la cellule  $4 \times 4$  du  $\text{MoO}_2$  entraîne une légère distorsion et une modification négligeable du paramètre de maille. Ces monocouches présentent un caractère métallique (du point de vue conduction) avec sa plus haute bande de valence partiellement inoccupée pour le cas du dopage de type P, et la plus basse bande de conduction partiellement occupée pour le dopage de type n. Pour les empilements verticaux, la présence des impuretés les rend conducteurs, car il y a absence de la bande interdite dans les diagrammes de bandes. Pour les empilements horizontaux, la présence de bandes interdites montre qu'ils restent semi-conducteurs dont le gap varie entre  $0.6825\text{eV}$  et  $0.8786\text{eV}$ . Ces valeurs du gap montrent que ces derniers peuvent être utilisés comme capteurs et diodes infrarouges.

**Mots clés :**  $\text{MoO}_2$ , dopage de type n, dopage de type p, monocouche, bicouche, gap, empilement.

## **abstract**

Molybdenum dioxide monolayer is a material of the transition metal dioxides family. Due to its properties, it has aroused major interest for applications in electronics, microelectronics, Li-ion batteries, field effect devices, super-capacitors, etc. In recent years, several methods for the synthesis of MoO<sub>2</sub> monolayers have been developed (reduction of MoO<sub>3</sub>, mechanical exfoliation, CVD, hydrothermal process). In this work, we studied the effect of p- and n-doping on the structural and electronic properties of MoO<sub>2</sub> monolayers and bilayers using Nb and N for p-doping, Tc and F for n-doping by atomic substitutions. This study shows that, the presence of an impurity in the 4 × 4 cell of MoO<sub>2</sub> leads to a slight distortion and a negligible modification of the lattice parameter. These monolayers present a metallic character (from the conduction point of view) with its highest valence band partially unoccupied for the case of P-type doping, and the lowest conduction band partially occupied for the n-type doping. For vertical stacks, the presence of impurities makes them conductive, as there is an absence of the band gap in the band diagrams. For horizontal stacks, the presence of band gaps shows that they remain semiconductors with a gap varying between 0.6825eV and 0.8786eV. These gap values show that they can be used as sensors and infrared diodes.

**Key words :** MoO<sub>2</sub>, n-doping, p-doping, monolayer, bilayer, gap, stack

## Introduction générale

Les matériaux à deux dimensions (2D) sont des matériaux composés d'un seul plan atomique ou moléculaire. En 2004, Konstantin NOVOSOLOV et al ont isolé avec succès pour la première fois un feutre de graphène [1], ce qui a révolutionné la science des matériaux et ouvert un tout nouveau champ de recherches. Ses fascinantes propriétés telles que la forte mobilité des électrons [2], son module de Young élevé et la grande résistance à l'attraction [3] font du graphène l'un des candidats les plus prometteurs pour la future électronique flexible et extensible. Cependant, son utilisation est limitée, car sa structure ne possède pas de bande interdite. La bande interdite est l'écart d'énergie qui existe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, rendant possible le contrôle de sa conduction.

En raison de la présence d'une bande interdite [4], les monocouches de dichalcogénures de métaux de transitions et des oxydes de métaux de transitions ont des propriétés supérieures à celle du graphène. Ils ont récemment été suggérées comme candidats importants pour les dispositifs électroniques, microélectroniques et optoélectroniques [5]. Ce sont des matériaux formés d'un plan moléculaire de formule chimique  $MX_2$  où  $M$  est un métal de transition et  $X$  ( $X = O, S, Se\dots$ ).

L'intégration complète des matériaux à base de TMDCs et TMDOs dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques nécessite une étude initiale de leurs propriétés structurales et électroniques. Pour cela, afin de modifier les propriétés électroniques de ces matériaux, nous pouvons procéder par dopage. Notre étude dans ce travail portera sur le dioxyde de molybdène  $MoO_2$ , car sa monocouche en phase 2H [6, 7] dans le système hexagonal est semi-conductrice, avec une grande mobilité des porteurs de charges à sa surface, un module de Young élevé et une grande stabilité thermique et mécanique. Il s'agira plus précisément d'étudier l'effet du dopage p et n sur les propriétés de la monocouche de dioxyde de molybdène et les jonctions verticales et latérales formées à partir de ces monocouches dopées. Pour ce faire, notre travail sera structuré ainsi qu'il suit :

- Au chapitre un, *intitulé généralité sur le dioxyde de molybdène ( $MoO_2$ )*, nous présenterons, sa structure cristalline, ses propriétés électriques, optiques, mécaniques, ses nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, de l'optoélectronique et quelques notions sur le dopage et les jonctions p-n ;
- Au chapitre deux, intitulé *Outils théoriques et méthodologiques*, l'on parlera des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, des approximations de Born-Oppenheimer, de Hartree, de Hartree-Fock, de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT

pour "Density Functional Theory"), du code de calcul Quantum Espresso et son implémentation ;

- Au chapitre trois, dont le titre est ***résultats et discutions***, sera présenté l'analyse, l'interprétation et la discussion des résultats de nos simulations ;
- Une conclusion générale.

## Chapitre 1

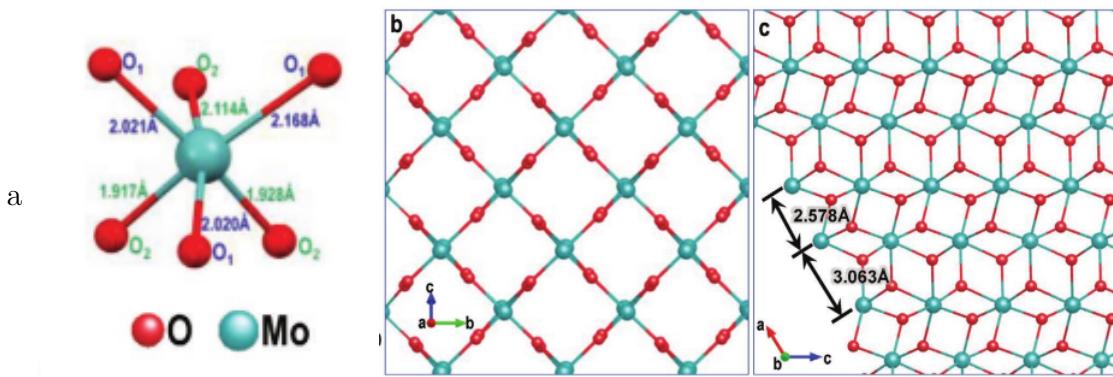
### Généralités sur le dioxyde de molybdène, Notion de dopage et jonction p-n

Le dioxyde de Molybdène fait partie de la grande famille des oxydes de métaux de transitions qui ont une formule brute du type  $MO_2$  où  $M$  est un métal de transition et vaut W, V, Mo... [8]. C'est un composé verdâtre généralement sous forme de poudre qui a des propriétés conductrices métalliques. Sa densité est de l'ordre de  $6.47g.cm^{-3}$ [9] et sa température de fusion de l'ordre de  $1100^{\circ}C$ . Ce composé sous forme de feuillets a des propriétés intéressantes qui le rendent candidat aux différentes applications en médecine, électronique, optoélectronique. Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire la structure cristalline du  $MoO_2$ , ensuite la synthèse, les propriétés électroniques, mécaniques, optiques et quelques applications dudit composé et enfin nous présenterons au peigne fin les généralités sur le dopage et la jonction p-n.

## 1.1 Structure cristalline du $MoO_2$

Le dioxyde de molybdène est une molécule dont la constitution dépend du système dans lequel il cristallise. Il a une structure de type rutile distordue. Il est constitué d'un atome métallique de molybdène ayant six atomes d'oxygène plus proches voisins (soit une coordinence de [6]), l'ensemble forme un octaèdre dont le molybdène occupe le centre., tandis que l'atome d'oxygène a trois atomes de molybdène plus proches voisins (soit une coordinence de [3]). Les liaisons entre les atomes de molybdène et les atomes d'oxygène sont assurées par les orbitales  $2p$  de  $O$  et  $4d$  de  $Mo$  [10]. Le  $MoO_2$  cristallise sous trois systèmes cristallins [11] :

- monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  et dont les paramètres de maille sont  $a = 5.611\text{\AA}$ ,  $b = 4.856\text{\AA}$ ,  $c = 5.629\text{\AA}$ ,  $\beta = 120.09^{\circ}$ . La distance Mo-O varie entre  $1.97\text{\AA} - 2.07\text{\AA}$  et les angles Mo $\hat{O}$ O varient entre  $78 - 97$  comme le montre la figure 1.1.1 [12] ;
- tétragonal de groupe d'espace  $P4_2/mnm$   $MoO_2$  avec les paramètres de maille  $a = 4,850\text{\AA}$  et  $c = 2,812\text{\AA}$  [13] ;
- hexagonal de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  a deux phases. Une phase en H stable de point de vue mécanique de paramètre de maille  $a = 2,83\text{\AA}$  [14] et une phase en T instable.



**Figure 1.1.1 – a) Octaèdre MoO<sub>6</sub> déformé ; b, c) Structure cristalline du MoO<sub>2</sub> monoclinique vue selon l'axe a et l'axe b [12]**

### 1.1.1 Étude spectroscopique du MoO<sub>2</sub>

Une méthode expérimentale permettant l'étude spectroscopique du MoO<sub>2</sub> est la méthode de diffraction des rayons X par la poudre de MoO<sub>2</sub>. Il s'agit d'une diffusion élastique (sans changement de longueur d'onde) qui exploite le phénomène d'interaction Rayons X-Matière. La méthode consiste à soumettre les plans atomiques d'un cristal à un rayonnement X. On obtient à la fin de ce processus une figure de diffraction. La courbe d'intensité en fonction de l'angle de diffusion révèle plusieurs informations sur le cristal :

- Les phases cristallines données par la position des pics ;
- La qualité du cristal indiquée par la finesse des pics ;
- Le caractère mono ou polycristallin donné par le nombre de pics ;
- La taille des grains donnée par la largeur à mi-hauteur des pics.

La théorie sur la diffraction par un réseau cristallin fondée sur le concept purement géométrique de « réseau réciproque » édifiée par Laue et Ewald permet une indexation des plans du cristal à partir de la règle de sélection qui aboutit à la formule de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda, \quad (1.1.1)$$

où

- $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire ;
- $\theta_{hkl}$  le demi angle de diffusion ;
- $n$  l'ordre du plan et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

La structure cristalline du MoO<sub>2</sub> a été caractérisée par diffraction des rayons X (XRD) à l'aide d'un diffractomètre Rigaku équipé d'un rayonnement CuK<sub>α</sub> ( $k = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Celle-ci a révélé que le dioxyde de Molybdène a une structure hexagonale de paramètre de maille  $a = 2.838 \text{ \AA}$  et  $c = 4.720 \text{ \AA}$  avec un groupe d'espace  $P6_3/mmc$  [15] identique à celui du MoS<sub>2</sub>.

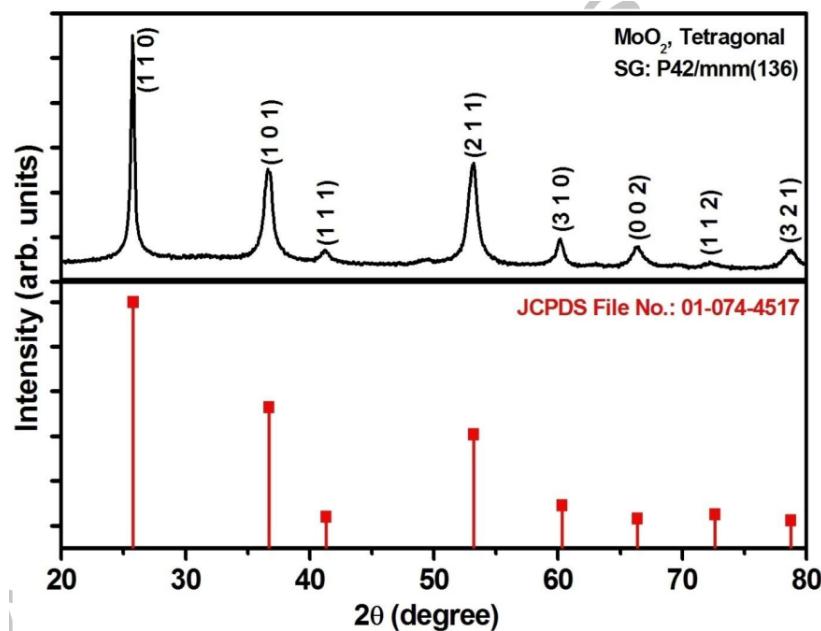


Figure 1.1.2 – Diagramme de diffraction des Rayons X par la poudre de MoO<sub>2</sub> tétragonal [13]

## 1.2 Synthèse du MoO<sub>2</sub>

Au cours de ces dernières années, les matériaux bidimensionnels (2D) sont devenus une partie très importante de la recherche en science des matériaux. Alors que le graphène est probablement le matériau 2D le plus connu depuis 2004, il en existe beaucoup d'autres comme le nitrure de bore (BN), les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC, par exemple MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>) et les oxydes de métaux de transition (MoO<sub>2</sub>). Ces matériaux sont passionnantes, non seulement parce qu'ils présentent des propriétés intéressantes, mais aussi en raison de leur potentiel d'utilisation dans une gamme d'applications. Les matériaux 2D peuvent être produits de diverses manières, notamment par clivage mécanique, synthèse chimique, croissance, ainsi que diverses techniques d'exfoliation liquide. Chacune de ces méthodes ayant des avantages et des inconvénients distinctifs [16].

### 1.2.1 Synthèse du MoO<sub>2</sub> en 3D par réduction du MoO<sub>3</sub>

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du MoO<sub>2</sub>. L'une d'elle consiste à réduire le MoO<sub>3</sub>. Michael S. McCrory a menée une expérience, dans laquelle il a réduit en utilisant l'eau ionisée le MoO<sub>3</sub> en MoO<sub>2</sub> en présence de l'éthylène-glycol [17].

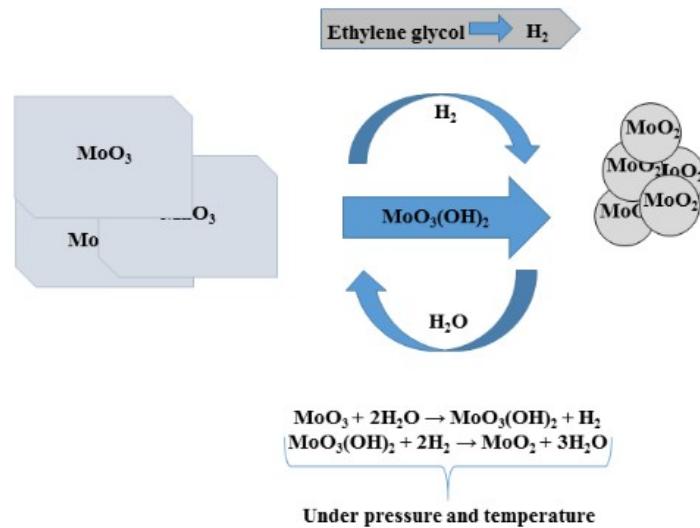


Figure 1.2.1 – Schéma de réduction du  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$  en présence du dihydrogène [17]

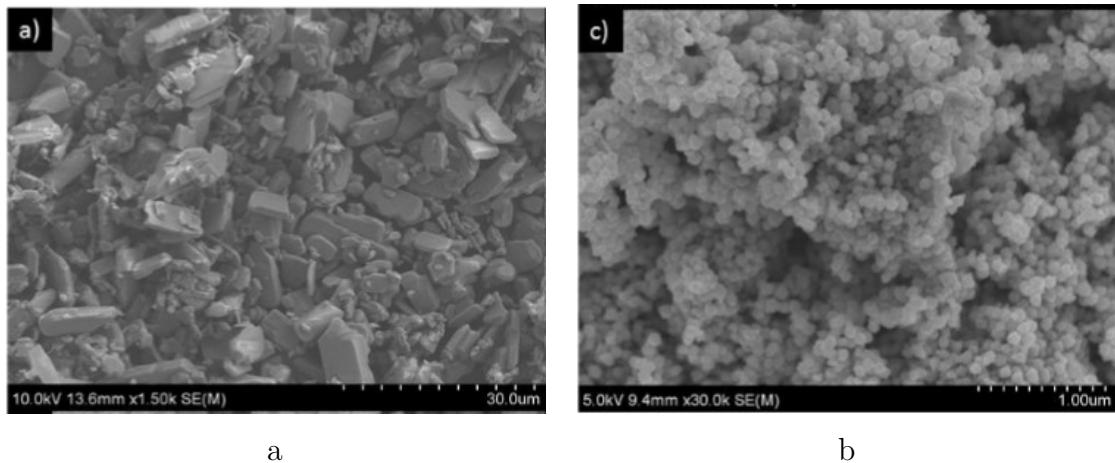
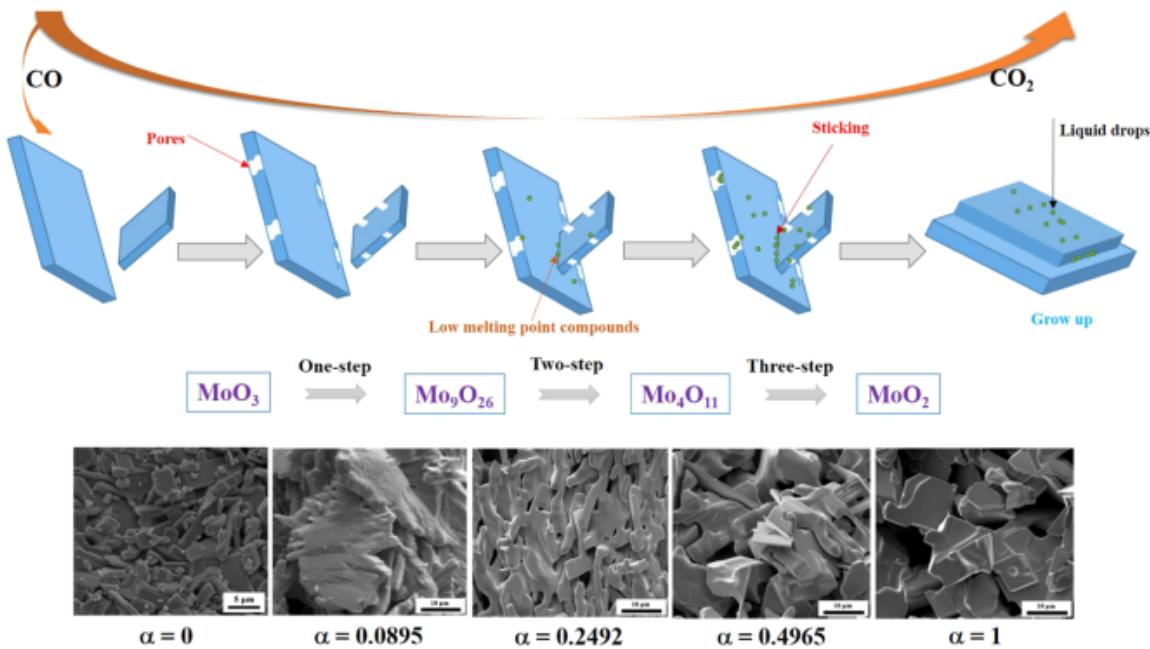


Figure 1.2.2 – Schéma donné par le microscope électronique à balayage. (a)  $\text{MoO}_3$ , (b)  $\text{MoO}_2$ [17]

Lu Wang et al [18] ont également montré la réduction directe du  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$  suivant trois étapes en présence d'un mélange de gaz, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. La séquence de réaction est la suivante :  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}_9\text{O}_{26} \rightarrow \text{Mo}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{MoO}_2$ .



**Figure 1.2.3 – Mécanisme de réactions possibles proposé pour le processus de réduction du  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$  en présence du mélange de gaz de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .  $\alpha$  est le degré de réaction [18]**

Il a été rapporté que la forme en 3D du  $\text{MoO}_2$  a un caractère métallique et présente de faibles propriétés paramagnétiques à température ambiante [19].

## 1.2.2 Préparation des monocouches de $\text{MoO}_2$

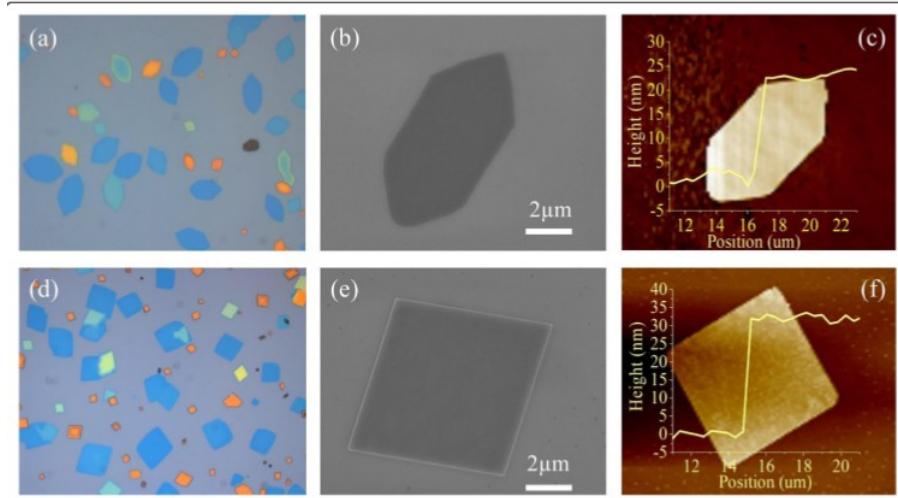
Plusieurs méthodes sont utilisées pour la préparation des monocouches de dioxyde de Molybdène. Dans cette sous-section, nous allons présenter quelques-unes de ces méthodes

### 1. Technique d'exfoliation du $\text{MoO}_2$ en phase liquide.

La technique d'exfoliation en phase liquide est particulièrement polyvalente. Cette méthode implique la production de monocouches 2D par cisaillement. Le dioxyde de Molybdène étant un matériau stratifié, ses monofeuilles peuvent être produites par exfoliation en phase liquide, John B. Boland ab, Andrew Harvey ont montré la production de monocouches de  $\text{MoO}_2$  par exfoliation en phase liquide [16]. Cependant, il est clair que ces nanoparticules sont quelque peu instables, étant oxydées sur une période de plusieurs jours lorsqu'elles sont suspendues dans de l'isopropanol dans des conditions ambiantes. De plus, ils ont constaté que si les monocouches sont transformées en films rapidement après l'exfoliation, l'oxydation ultérieure est considérablement ralentie, à moins que les films ne soient chauffés dans des conditions ambiantes[16].

### 2. Technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur a permis la fabrication avec succès sans traitement de recuit des monocouches des structures rectangulaires et hexagonales du dioxyde de molybdène [11]. La figure 1.2.4 montre les films obtenus.



**Figure 1.2.4 – Monocouches de dioxyde de molybdène hexagonales et Rectangulaires obtenues par CVD [11].** (a) Photographie des nanofeuilletts d’oxyde de molybdène hexagonaux par un microscope. (b) Image MEB de nanofeuilletts de dioxyde de molybdène hexagonaux, Barre d’échelle 2μm. (c) Résultat AFM d’une feuille nanométrique de dioxyde de molybdène hexagonale de couleur bleue. (d) Photographie de feuilles nanométriques d’oxyde de molybdène rectangulaires au microscope. (e) Image MEB d’une feuille d’oxyde de molybdène rectangulaire à la barre d’échelle de 2μm. (f) Résultat AFM d’une feuille d’oxyde de molybdène rectangulaire bleue.

Les monofeuilletts de  $\text{MoO}_2$  ultraminces ont été synthétisées par dépôt chimique en phase vapeur en utilisant le trioxyde de molybdène comme précurseur unique. Ces monofeuilletts 2D de  $\text{MoO}_2$  présentent une qualité cristalline élevée. Les spectres Raman dépendant de la température montrent que la bande caractéristique  $O1 - \text{Mo}$  ou  $O2 - \text{Mo}$  du  $\text{MoO}_2$  a un coefficient de température négatif de  $-1.91 \times 10^{-2}$  et  $-3.94 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  respectivement. Les mesures électriques sur les monofeuilletts individuels de  $\text{MoO}_2$  montrent une conductivité métallique élevée, atteignant jusqu’à 200 à 475 S/cm à température ambiante. La nouvelle structure 2D offre une plateforme matérielle intéressante pour explorer de nouvelles applications dans le domaine des dispositifs nanoélectroniques [20].

### 3. synthèse des monocouches de $\text{MoO}_2$ par le procédé hydrothermal.

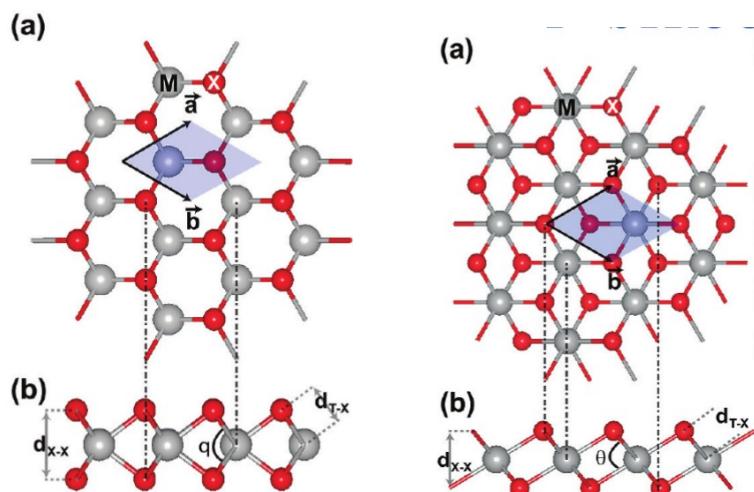
C'est un procédé de synthèse qui s'effectue en solution aqueuse utilisant des solutions aqueuses des précurseurs à haute température et haute pression dans une atmosphère d'argon [21]. Parmi toutes les méthodes disponibles pour synthétiser le  $\text{MoO}_2$ , la méthode de synthèse hydrothermique semble être la plus populaire, si l'on en juge simplement par le nombre d'articles publiés à l'aide de cette méthode [22-26]. La méthode hydrothermique est probablement la plus populaire en raison de sa simplicité et de sa capacité à produire le matériau souhaité en une seule étape [27]. Tous les précurseurs nécessaires sont simplement ajoutés à l'enceinte sous pression, scellés, puis placés dans le four pendant la durée souhaitée et ne nécessitent aucune supervision humaine constante.

Il existe d'autres procédé de synthèse du  $\text{MoO}_2$  : dépôt électrochimique [28], la méthode solvo-

thermale [29], Rayonnement gamma [30], CVD à chaud [31], dépôt par évaporation thermique sous vide.

## 1.3 Structure en H et en T du MoO<sub>2</sub> hexagonal

Il est important de noter que, la structure de MoO<sub>2</sub> dans le système hexagonal a deux phases : **la phase en H** et **la phase en T**. La phase en H a un groupe de symétrie correspondant à  $D_{6h}$  ; elle est stable. La structure en T a un groupe de symétrie correspondant à  $D_{3d}$  ; elle est instable. La figure ci-dessous montre ces deux structures.



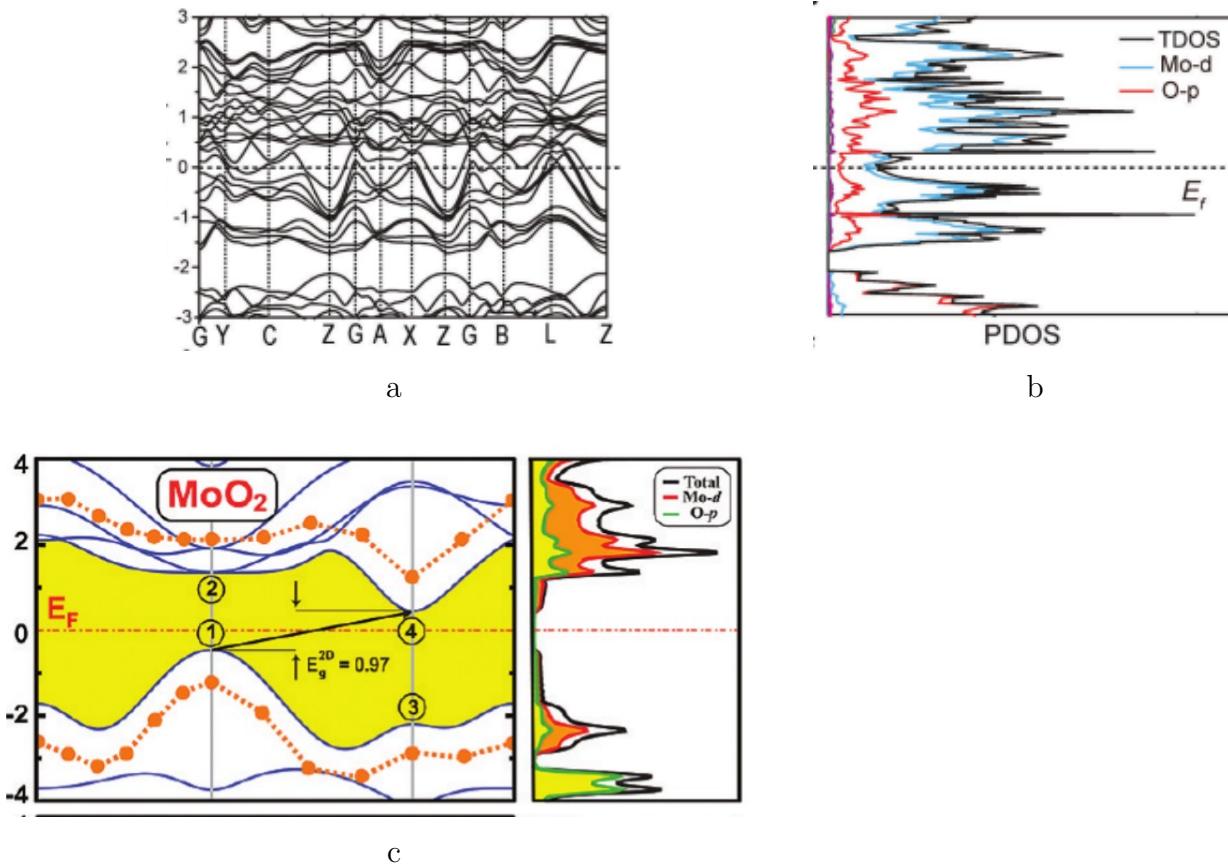
**Figure 1.3.1 – Structure en H du MoO<sub>2</sub> de groupe d'espace  $P6m2$  à gauche et à droite celle en T (a) Vue de dessus, (b) Vue de profil.  $a = b = 2,78$ ,  $c = 22$  [32]**

## 1.4 Propriétés du MoO<sub>2</sub>

Certaines propriétés telles que les propriétés électroniques, optiques et mécaniques du MoO<sub>2</sub> ont déjà été étudiées dans la littérature.

### 1.4.1 Propriétés électroniques du MoO<sub>2</sub>

Il a été découvert que le MoO<sub>2</sub> en 3D est un conducteur métallique[33] avec un faible comportement magnétique. La monocouche de dioxyde de molybdène est un semi-conducteur à gap indirect d'une valeur d'environ 0,97eV [32]. Leurs structures de bandes, leurs densités d'état projetées sont représentées sur la figure 1.4.1.



**Figure 1.4.1 – Structure de bande (a) et PDOS (b) du MoO<sub>2</sub> en 3D [33], structure de bande et PDOS (c) de la monocouche de MoO<sub>2</sub> en 2D. Le chemin choisi est M – Γ – K – Γ [32].**

## 1.4.2 Propriétés Optiques du MoO<sub>2</sub>

L'étude des propriétés optiques d'un matériau nous amène à comprendre comment celui-ci se comporte lorsqu'il est traversé par la lumière. Pour arriver à bout de cette compréhension, il faut évaluer plusieurs grandeurs telles que l'indice de réfraction, la transmittance, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction... L'indice de réfraction est un paramètre important pour les matériaux optiques et leurs applications. La littérature montre que les films de MoO<sub>2</sub> préparés par électrodéposition dans des conditions de potentiel contrôlé à partir d'une solution alcaline aqueuse de molybdate de sodium ont un indice de réfraction variant entre 1,85 et 2,00 [34]. Cet indice varie avec l'épaisseur des couches déposées [35]. Les études optiques ont montré que les films de MoO<sub>2</sub> ont un coefficient d'absorption optique élevé et le mécanisme d'absorption est dû à des transitions directes de bande à bande. Le coefficient d'extinction, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et l'énergie de la bande interdite dépendent à la fois de l'épaisseur et de la morphologie du film. Les films moins épais diffusent mieux la lumière que les films épais [36]. Ce qui prouve que le MoO<sub>2</sub> en 3D est opaque et la monocouche électroluminescente. Toutes ces propriétés optiques rendent le MoO<sub>2</sub> apte pour des applications optoélectroniques.

### 1.4.3 Propriétés mécaniques du MoO<sub>2</sub>

Les propriétés mécaniques sont d'autres quantités physiques importantes dans l'étude des propriétés d'un matériau. Car leur choix dans des applications électromécaniques et optoélectroniques en dépend. Ces propriétés sont liées aux grandeurs telles que les constantes élastiques linéaires, le module d'élasticité ou module de Young et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Les constantes élastiques traduisent en fait la capacité d'un matériau à se déformer en réponse à une contrainte donnée. **Fan Zeng, Wei-Bing Zhang, et Bi-Yu Tang** ont fait une étude précise des propriétés élastiques du MoO<sub>2</sub> et d'autres dichalcogénures de métaux de transitions qu'ils ont comparé à ceux du graphène [37]. Après avoir évalués les constantes linéaires par la méthode de PBE, ils calculent le module de Young et le coefficient de cisaillement en utilisant les relations suivantes :

$$E = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}}, \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \quad (1.4.1)$$

où

- E est le module de Young ;
- $\nu$  coefficient de Poisson ;
- $C_{ij}$  constantes élastiques linéaires.

Les résultats obtenus pour le MoO<sub>2</sub> sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 1.4.1 – Constantes élastiques du MoO<sub>2</sub> et du Graphène**

Constantes	MoO <sub>2</sub>	Graphène
$C_{11}(Nm^{-1})$	232.92	351.6
$C_{12}(nm^{-1})$	84.67	64.10
$C_{44}(Nm^{-1})$	74.12	143.75
$\nu$	0.36	0.18
$E(Nm^{-1})$	202.1	339.9

Le coefficient de cisaille du MoO<sub>2</sub> est nettement supérieur à celui du graphène. Ceci signifie que la propriété de contraction latérale est bien meilleure que celle du graphène. Avec la LDA qui donne des résultats proches des résultats expérimentaux, on a un module de Young de  $221.8 Nm^{-1}$  représentant presque les deux tiers de celui du graphène. Ces résultats montrent que le MoO<sub>2</sub> est résistant mécaniquement.

## 1.5 Quelques applications du dioxyde de Molybdène

Les monocouches de dioxyde de molybdène présentent des propriétés intéressantes qui les rendent aptes pour plusieurs applications. Nous allons présenter quelques-unes dans la section qui suit.

### 1.5.1 Utilisation du MoO<sub>2</sub> dans les batteries Li-Ion

L'un des plus grands défis de la technologie actuelle des batteries Li-ion est la faible capacité théorique du matériau anodique en graphite. Lorsqu'il est utilisé comme matériau anodique, le graphite fournit une capacité utilisable inférieure à sa capacité théorique déjà faible de  $372 \text{mAhg}^{-1}$ . Le MoO<sub>2</sub> semble être un excellent candidat pour remplacer l'anode en graphite typique, en raison de sa plus grande capacité théorique de  $815 \text{mAhg}^{-1}$  [38], de sa faible résistivité électrique de  $8.8 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ , et de sa densité élevée de  $6.5 \text{gcm}^{-3}$  [39]. L'un des principaux inconvénients du MoO<sub>2</sub> est l'expansion volumique intrinsèque qui se produit pendant la lithiation/délithiation, entraînant la pulvérisation de l'électrode et la perte de capacité de stockage. Ce problème peut être résolu en ajoutant du graphène pour aider à amortir les changements de volume massifs qui peuvent se produire.[40]

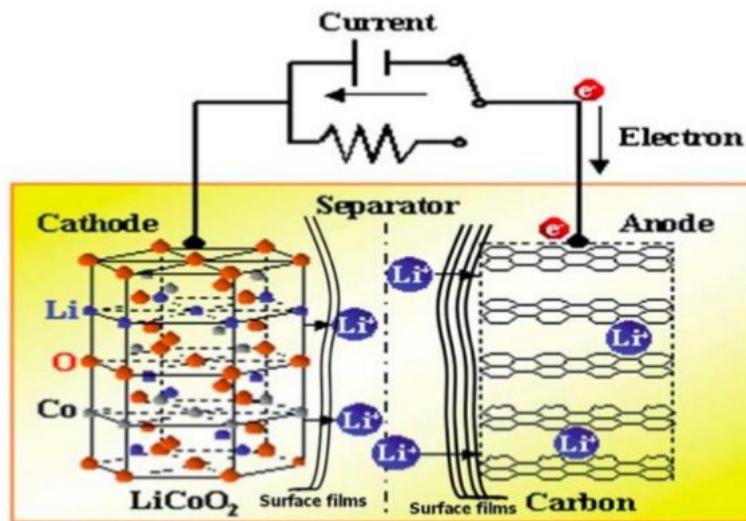


Figure 1.5.1 – Présentation schématique de l'accumulateur Li-ion le plus couramment utilisé, sur des anodes en graphite et des cathodes en LiCoO<sub>2</sub> [41].

### 1.5.2 Autres applications du MoO<sub>2</sub>

La forte densité d'électrons libres dans la bande de valence du MoO<sub>2</sub> améliore son activité catalytique.

Grâce à ces caractéristiques structurelles, le MoO<sub>2</sub> présente de bonnes performances catalytiques, une faible résistivité électrique métallique, une bonne stabilité thermique et une grande

stabilité chimique. C'est précisément pour ces bonnes propriétés que le MoO<sub>2</sub> est largement utilisé dans les réactions de décomposition catalytique, la construction de capteur de signal, les écrans électrochimiques, les supports d'enregistrement, condensateur, l'émission de champ [42] et dans la décontamination de l'eau [17].

## 1.6 Notion de dopage et jonction p-n

---

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en faible quantité dans un semi-conducteur intrinsèque afin de modifier ses propriétés de conductivités. On obtient ainsi un semi-conducteur dopé. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent.

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient supérieur au nombre de trous, dans ce cas, on parlera d'un semi-conducteur de type n, soit le nombre de trous devient supérieur à celui des électrons et le semi-conducteur de type p.

### 1.6.1 Semi-conducteur de type n.

Pour ce type de semi-conducteur, des atomes (ou impuretés) de type donneur (d'électrons) ont été introduits (en général en faible quantité) afin de privilégier la conduction par électrons plutôt que par trous. Cet atome cède un électron au matériau qui conduit à l'apparition d'un niveau d'énergie  $E_D$  dans la bande interdite. La densité de porteurs libres du semi-conducteur est donnée par :

$$n = n_0 + N_d, \quad (1.6.1)$$

où  $N_d$  concentration des donneurs et  $n_0$  la concentration en porteurs majoritaires.

### 1.6.2 Semi-conducteur de type p

Pour ce type de semi-conducteur, des atomes (ou impuretés) de type accepteurs (de trous) ont été introduits (en général en faible quantité) afin de privilégier la conduction par trous plutôt que par électrons. Cet atome cède un trou au matériau qui conduit à l'apparition d'un niveau d'énergie  $E_a$  dans la bande interdite. La concentration en trous du semi-conducteur type p est donnée par :

$$p = p_0 + N_a, \quad (1.6.2)$$

où  $p_0$  est la concentration des porteurs majoritaires et  $N_a$  la concentration des trous.

### 1.6.3 Semi-conducteur compensé

Les impuretés dopantes (ou même profondes) de type différent peuvent se compenser, partiellement ou totalement. Le semi-conducteur aura le type de l'impureté dominante. Si on arrive à compenser parfaitement ( $N_A = N_D$ ), on obtient alors un semi-conducteur intrinsèque par compensation.

### 1.6.4 Position du niveau de Fermi

Le niveau de Fermi correspond au niveau statistique moyen occupé à l'équilibre thermodynamique par l'ensemble des porteurs. Dans un semi-conducteur intrinsèque, il se trouve à peu près au milieu de la bande interdite du matériau, théoriquement au milieu à  $T = 0K$  et est donné par la relation suivante :

$$E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_C}{N_V} \right), \quad (1.6.3)$$

où

- $E_C$  le minimum de la bande de conduction ;
- $E_V$  le maximum de la bande de valence ;
- $T$  la température ;
- $k$  la constante de Boltzmann
- $N_C$  et  $N_V$  les densités d'états respectivement dans la bande de conduction et de valence.

Dans un semi-conducteur dopé de type n, le niveau de fermi se déplace progressivement du milieu de la bande interdite vers la bande de conduction tandis que, dans un semi-conducteur de type P, ce niveau se déplace progressivement du milieu de la bande interdite vers la bande de valence [43].

### 1.6.5 Jonction p-n

Une jonction P-N est créée par la mise en contact d'un semi-conducteur dopé n (donneurs d'électron) et d'un semi-conducteur dopé p (composé de trous). L'interface entre ces deux régions s'appelle une jonction. Il existe diverses catégories de contact entre deux matériaux :

- **Homo-jonction p-n** : c'est le contact entre deux parties, l'une dopée P et l'autre dopée d'un même semi-conducteur, par exemple les diodes à semi-conducteur qui sont constituées de deux parties dopées différemment (jonctions p-n).
- **Hétérojonction** : c'est l'association entre deux semi-conducteurs de nature différente.
- **Jonction Métal - SC** : par exemple les diodes Schottky ou les contacts ohmiques.

- **Structure MIS (Métal Isolant Semi-conducteur).** Lorsque l'isolant est de type oxyde, la structure est dite MOS (capacité et transistor).

Le type de jonction étudiée dans notre exposé est **l'homo-jonction p-n**. Les électrons de la jonction se déplacent vers la région p et les trous vers la région n. Il ne reste que des atomes ionisés fixes. Cette zone (dite de déplétion) de porteurs libres est appelée « **zone de charge d'espace** » crée un champ électrique. En dehors, le champ électrique est nul. Dans une homo-jonction à l'équilibre thermodynamique, à la frontière des deux régions, il s'est formé, pendant le processus de déplétion, une barrière de potentiel  $V_D$  (tension de diffusion) donnée par la relation :

$$V_D = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right), \quad (1.6.4)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q$  la charge élémentaire de l'électron,  $N_D$ ,  $N_A$  et  $n_i$  les concentrations respectives des donneurs, des accepteurs et intrinsèque.

## Conclusion

---

En somme, il était question dans ce chapitre de présenter les généralités sur le dioxyde de molybdène. Le MoO<sub>2</sub> en trois dimensions dans le système hexagonal est un empilement de couches donc peut être séparé en feuillets comme le graphène. La monocouche de MoO<sub>2</sub> en H est un semi-conducteur qui présente des propriétés intéressantes qui le rend apte à des applications en électroniques, en optoélectronique, en Médecine. Cependant, cette monocouche en H n'a pas encore été dopée afin d'étudier la modification des propriétés qui en résulte et examiner une quelconque homo-jonction p-n pour élargir son domaine d'application. Nous nous proposons dans le chapitre suivant de présenter les outils théoriques et méthodologiques qui nous aideront à bien mener notre travail.

## Chapitre 2

### Outils théoriques et Méthodologiques

#### Introduction

L'un des problèmes fondamentaux de la physique théorique et de la chimie quantique est la description de la structure et de la dynamique des systèmes à plusieurs particules en interaction (atomes et molécules). La description des propriétés de tels systèmes nécessite la connaissance de leurs fonctions d'ondes et de leurs énergies. Pour cela, il faut résoudre l'équation de Schrödinger qui lui est associé. Dans ce chapitre, nous présenterons quelques méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger pour le calcul des propriétés électroniques d'un système à plusieurs corps. Nous commencerons d'abord par présenter au peigne fin les méthodes basées sur la fonction d'onde du système, ensuite la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur la densité électronique du système qui servira de cadre théorique pour ce mémoire et enfin le code de calcul Quantum Espresso qui permettra d'implémenter les équations obtenues.

#### 2.1 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

##### 2.1.1 Calculs ab initio

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de la matière, sans une connaissance expérimentale à priori des paramètres du système étudié. Elles passent par une résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger, qui est lourde d'un point de vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles, plus ou moins sophistiqués, qui permettent de se rapprocher au mieux de la solution exacte.

## 2.1.2 Équation de Schrödinger d'un système à N corps

En physique quantique, l'ensemble des propriétés d'un système constitué de N noyaux et de Ne électrons peut être déterminé de façon générique en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde du système  $\psi$  dans un état donné.

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.1.1)$$

où  $H$  est l'hamiltonien total du système, qui, pour cette étude, se limite aux termes suivants :

$$H = T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext}. \quad (2.1.2)$$

### Signification des différents termes de l'équation 2.1.2

- $T_{nu} = \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2$  énergie cinétique des noyaux ;
- $T_{el} = \sum_k \frac{1}{2me} \nabla_{\vec{r}_k}^2$  énergie cinétique des électrons ;
- $V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{Z_j Z_{J'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{J'}|}$  interaction coulombienne entre nucléons ;
- $V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>k'} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|}$  interaction coulombienne entre électrons
- $V_{el-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_j|}$  : interaction coulombienne entre électrons-nucléons ;
- $V_{ext}$  : potentiel extérieur ;
- $\vec{R}_j$  la position du  $j^{eme}$  noyau et  $\vec{r}_k$  celle du  $k^{eme}$  électron.

La recherche des états propres conduit alors à l'équation 2.1.3 appelée équation aux valeurs propres.

$$H\Psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext})\psi = E\Psi. \quad (2.1.3)$$

Dans l'équation 2.1.3, la fonction d'onde dépend des degrés de liberté des noyaux ( $\vec{R} = \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ ) et ceux des électrons ( $\vec{r} = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ ). En supposant qu'on la connaisse exactement, on peut, en principe, déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie à partir de l'équation 2.1.4

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.1.4)$$

### Difficultés liées à la résolution de l'équation 2.1.3

La résolution numérique de l'équation 2.1.3 demande beaucoup de ressources. Car, la présence des termes de couplages non linéaires, le nombre de degrés de liberté (coordonnées d'espace et de spin) de chaque particule rendent la résolution numérique quasi impossible. Plusieurs approches ont été développées à cet effet.

### 2.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer représente le point de départ de la résolution de l'équation 2.1.3, car elle permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet, la masse des noyaux étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers [44]. Le rapport de masse  $\frac{m_e}{M_e}$  est toujours inférieur à  $5 \cdot 10^{-4}$  ceci nous amène à considérer que les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le mouvement des noyaux. La fonction d'onde totale peut s'écrire dans cette approximation comme le produit de deux fonctions d'onde  $\phi(\vec{R})$  d'écrivant les noyaux et  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  d'écrivant les électrons et qui ne dépend que de manière paramétrique des noyaux  $\vec{R}$  soit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}), \quad (2.1.5a)$$

où  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde du système électronique et  $\phi(\vec{R})$  celle des noyaux supposés fixes. En substituant la relation 2.1.5a dans l'équation 2.1.3 on obtient l'équation 2.1.5b

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext})\psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}), \quad (2.1.5b)$$

en posant  $E = E_{el} + E_{nu}$  on obtient le système d'équation 2.1.5c

$$\begin{cases} (T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}\psi(\vec{r}, \vec{R}), \\ (T_{nu} + V_{nu-nu} + V_{ext})\phi(\vec{R}) = E_{nu}\phi(\vec{R}). \end{cases} \quad (2.1.5c)$$

#### Équation électronique

Dans un calcul de structure électronique, l'équation utilisée est **l'équation de Schrödinger électronique** dont la résolution nous renseigne sur la structure électronique du système moléculaire.

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.1.6)$$

La résolution de l'équation 2.1.6 permet d'accéder aux énergies des états électroniques  $E_{el}$  [45]. Les positions des noyaux étant fixes [46], toute configuration atomique conduit à une configuration des électrons pour laquelle le système est dans son état d'énergie le plus bas. Cette approximation est dite **adiabatique**. L'approximation de Born-Oppenheimer permet une première réduction du nombre de degrés de liberté. On passe d'un problème à  $N$  noyaux +  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  électrons. Bien que le nombre de degrés de liberté ait été réduit, la résolution de cette de l'équation 2.1.6 reste quasi impossible à cause de la présence des termes non linéaires (terme d'interaction coulombienne entre les électrons). Les approximations que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

### 2.1.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

### 2.1.4.11. Approximation de Hartree

Hartree proposa de considérer la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde monoélectroniques appelé produit de Hartree [47].

$$\Psi_H(\vec{r}) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)\phi(\vec{r}_3)\dots\phi(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi(\vec{r}_i), \quad \langle \phi(\vec{r}_i) | \phi(\vec{r}_j) \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.1.7)$$

Dans cette approximation, l'équation 2.1.6 est alors transformée en un système d'équations monoélectroniques :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H^i \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.1.8)$$

avec,

- $V_{ext}(\vec{r}) = -\sum_{J=1}^m \frac{e^2 Z_J}{|\vec{R}_J - \vec{r}|}$  potentiel extérieur créé par les noyaux sur un électron ;
- $V_H^i = (e^2) \int dr'^3 \sum_{j \neq i} \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dr'^3$  potentiel effectif encore appelé potentiel de Hartree ;
- $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$  la densité électronique en un point  $\vec{r}$  ;
- $\varepsilon_i$  le multiplicateur de Lagrange.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour le système d'électrons est réduite au problème d'une particule dans un potentiel effectif (Potentiel de Hartree). Il faut noter que ce potentiel dépend uniquement d'orbitales à une particule ! C'est le cas le plus simple d'une approximation de champ moyen à l'interaction électron-électron. Le système d'équation est résolu numériquement de manière auto-cohérente. Peu de systèmes sont simulés à partir de cette approximation, car elle décrit mal la structure électronique.

Ce pendant, l'équation 2.1.7 va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, car les électrons sont des fermions et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on ne la trouvera non nulle. Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. L'approximation de Hartree-Fock prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger [48].

### 2.1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock proposée en 1930 consiste à redéfinir la fonction d'onde multiélectronique dans le but de corriger une lacune (violation du principe d'exclusion de Pauli) présente dans les équations de Hartree. La fonction d'onde monoélectronique est prise comme le produit d'une partie spatiale et d'une partie spinorielle. Dans ce cas, pour respecter les propriétés d'anti-symétrie ( $\psi(x_1; x_2) = -\psi(x_2; x_1)$ ) du fait que les électrons sont des fermions, la fonction d'onde est donnée sous la forme d'un déterminant de Slater [49].

$$\Psi_{HF}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\chi_1(\sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_1)\chi_2(\sigma_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1)\chi_N(\sigma_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\chi_1(\sigma_2) & \phi_2(\vec{r}_2)\chi_2(\sigma_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2)\chi_N(\sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N)\chi_1(\sigma_N) & \phi_2(\vec{r}_N)\chi_2(\sigma_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N)\chi_N(\sigma_N) \end{vmatrix}, \quad (2.1.9)$$

où

- $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le coefficient de normalisation ;
- $\phi(\vec{r})$  est la partie spatiale ;
- $\chi(\sigma)$  la partie spinorielle.

En substituant l'équation 2.1.4.2 dans l'équation 2.1.6, on obtient l'équation 2.1.10 suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H^i \right] \phi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{2} \sum_j \delta_{\chi_i \chi_j} \phi_j(\vec{r}) \int d^3 r' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.1.10)$$

On remarque dans l'équation 2.1.10 qu'en plus des termes explicités dans l'approximation de Hartree la présence d'un nouveau terme appelé terme d'échange. Il provient du mouvement corrélé des électrons dû à l'anti-symétrie de la fonction d'onde. Son expression est donnée par :

$$V_{Fock} = -\frac{e^2}{2} \sum_j \delta_{\chi_i \chi_j} \phi_j(\vec{r}) \int d^3 r' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.1.11)$$

Les équations de Hartree-Fock fournissent le meilleur ensemble de fonctions d'onde à un électron à utiliser dans une approximation auto-consistante du problème du mouvement des électrons dans le champ des noyaux atomiques. Cependant, elles sont si compliquées à utiliser qu'elles n'ont été employées que dans des cas relativement simples [50].

L'introduction du terme d'échange dans la méthode de Hartree-Fock permet de prendre en compte le caractère fermionique des électrons. Ce terme diminue l'énergie et peut être vu pour l'électron comme l'interaction avec un trou l'entourant. Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites dans le modèle comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (2.1.10) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde multiélectronique. La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité.

## 2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

### 2.2.1 Origine

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (*en anglais Density Functional Theory*) trouve son origine dans le modèle développé par Thomas et Fermi dans les années 1920. Cette théorie est basée sur le postulat proposé par ces deux physiciens selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique. Ils parviennent à exprimer l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons libre uniforme puis non uniforme comme une fonctionnelle de la densité  $n(\vec{r})$ . Pour un gaz d'électron non uniforme, l'énergie cinétique de Thomas-Fermi est donnée par l'équation 2.2.1 :

$$T_{TF}[n] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3}. \quad (2.2.1)$$

En considérant les formes classiques des interactions électrons - électrons et électrons - noyaux, on aboutit à l'expression de Thomas-Fermi de l'équation 2.2.2

$$E_{TF}[n] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.2.2)$$

Cette méthode exprimée ainsi manque de précision et décrit mal des systèmes moléculaires qui sont des systèmes très inhomogènes. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[n(\vec{r})]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 2.2.2 Philosophie de la théorie de la fonctionnelle de la densité

L'Hamiltonien d'un système de  $N$  électrons en interaction qui se déplacent dans un potentiel extérieur créé par les noyaux fixes est donné par l'équation 2.2.3

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (2.2.3)$$

Dans un système, les électrons sont des particules indiscernables et indissociables. Un électron ne peut donc pas être traité comme une particule individuelle [51]. Chaque électron possède une probabilité de présence dans un élément de volume  $d\vec{r}(\tau)$ , cette probabilité de présence est connue sous le nom de densité électronique. Elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [52].

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1; \vec{x}_2; \dots; \vec{x}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.2.4)$$

Cette densité est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées  $(x, y, z)$ . Elle est nulle à l'infini et égale à N lorsqu'on intègre dans tout l'espace.

La DFT a pour but de déterminer les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction, elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par Hohenberg et Kohn [53].

### 2.2.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

#### Premier théorème de Hohenberg et Kohn

« Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $n(\vec{r})$  » [54].

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. La figure 2.2.1 illustre bien cette conséquence.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \iff & \rho_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\{r\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{r\}) \end{array}$$

**Figure 2.2.1 – Schéma illustrant la conséquence du premier théorème de Hohenberg et Kohn**

Ainsi, connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et aux travers de cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées. L'énergie  $E$  en fonction de la densité s'écrit selon l'équation 2.2.4

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= F_{HK}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \\ F_{HK}[n(\vec{r})] &= T[n(\vec{r})] + E_{e-e}[n(\vec{r})], \end{aligned} \tag{2.2.5}$$

où

- $F_{HK}$  la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ;
- $T[n(\vec{r})]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique ;
- $E_{e-e}[n(\vec{r})]$  la fonctionnelle d'interaction électron-électron.

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn représente le point central de la théorie de la fonctionnelle de la densité car si elle était connue, l'équation de Schrödinger serait résolue exactement. Les expressions explicites de  $T[n(\vec{r})]$  et  $E_{e-e}[n(\vec{r})]$  sont inconnues néanmoins on ne peut que extraire dans cette dernière la partie classique qui représente le terme de Hartree.

$$\begin{aligned} E_{e-e} &= J[n] + E_{ncl}[n], \\ J[n] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \end{aligned} \tag{2.2.6}$$

où

- $E_{ncl}$  est la contribution non-classique de l'interaction coulombienne ;
- $J[n]$  est l'énergie de Hartree.

### Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

*« L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Cela établit un principe variationnel pour l'énergie » [54].*

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[n(\vec{r})]$  est minimale quand une densité électronique  $n(\vec{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $n_0(\vec{r})$ .

$$\frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \Big|_{n(\vec{r})=n_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.2.7)$$

Ceci permet donc de résoudre le problème à partir d'une densité d'essai de façon auto-cohérente jusqu'à ce que l'énergie converge vers une valeur minimale.

Les deux théorèmes exposés par Hohenberg-Kohn permettent de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. Cependant, afin de fournir les fondements nécessaires pour pouvoir exploiter de façon effective ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham.

#### 2.2.4 Équations de Kohn et Sham

Le problème majeur dans l'équation est de trouver les expressions de  $T[n(\vec{r})]$  et  $E_{ncl}[n(\vec{r})]$ . En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [55] reprennent l'idée de la fonction d'onde monoélectronique telle qu'énoncée par Hartree-Fock. Ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour cela, ils se proposent de remplacer le système d'électron indiscernable et indissociable par un système fictif de  $N$  électrons indépendants en déplacement dans un potentiel effectif. Ces deux systèmes ont la même densité  $n_0(\vec{r})$  à l'état fondamental.

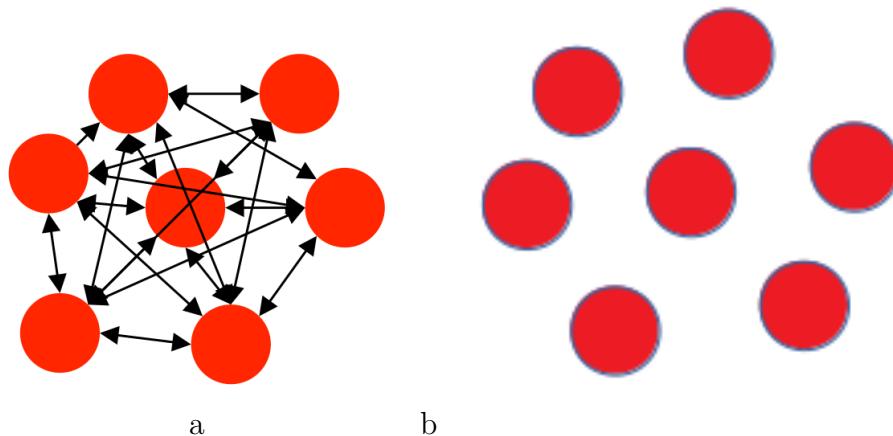


Figure 2.2.2 – (a) Système réel d'électrons en interaction dans le potentiel réel. (b) système fictif d'électrons indépendants en mouvement dans un potentiel effectif.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également pour le système fictif constitué d'électrons sans interactions. Dans l'approche de Kohn-Sham, la fonctionnelle  $E[n]$  prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= T_0[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr; \\ E_{xc}[n(\vec{r})] &= (T[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})]) + E_{ncl}[n(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

- $T_0[n(\vec{r})]$  énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction
- $J[n(\vec{r})]$  est le terme de Hartree
- $E_{xc}[n(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation qui décrit l'interaction interélectronique.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation. Par application du principe variationnel, on aboutit aux équations de Kohn-Sham monoélectroniques :

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff} \right) \psi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}); \\ V_{eff} &= V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

On obtient un système de  $N$  équations monoélectroniques.

- $\psi_i(\vec{r}), i = 1,..N$  représentent les orbitales de Kohn-Sham avec  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  ;
- $\varepsilon_i$  les énergies propres ;
- $V_H(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree ;
- $V_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel extérieur ;
- $V_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta [n(\vec{r})]}$  est le potentiel d'échange-corrélation.

### Remarque

Les orbitales de Kohn-Sham n'ont aucune signification physique en dehors de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée encore appelée HOMO qui donne l'énergie d'ionisation du système.

La théorie de la fonctionnelle de la densité telle que présentée ici est une théorie de l'état fondamentale et exacte dans son formalisme. Mais en pratique, le potentiel d'échange-corrélation est un terme inconnu. Il faut donc lui trouver la forme la plus précise possible.

## 2.3 Types de fonctionnelles

La théorie de la fonctionnelle de la densité reste une théorie exacte dans son formalisme. Mais en pratique, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels peuvent être calculés sauf le terme d'échange  $E_{xc}$ . Il existe plusieurs fonctionnelles pour approximer ce terme :

### 2.3.1 Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation en anglais*)

La LDA est la base de toutes les approximations de l'énergie d'échange et de corrélation. Elle a été introduite pour la première fois par Walter et Kohn en 1965, ceux-ci proposent de considérer l'énergie d'échange-corrélation comme celle correspondant à un gaz d'électron homogène. Cette énergie correspond à une densité locale prise en un point  $\vec{r}$ . En ce point, l'énergie d'échange-corrélation a l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.3.1)$$

$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation pour d'un gaz homogène d'électrons de densité  $n(\vec{r})$ .  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  peut-être décomposé en deux parties, un terme d'échange ( $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ ) et un terme de corrélation ( $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$ )

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})]. \quad (2.3.2)$$

La partie échange,  $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ , qui représente l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $n(\vec{r})$ , a été initialement calculée par Bloch et Dirac [56] et donné à l'équation 2.3.3.

$$\varepsilon_x(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3n(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.3.3)$$

Le terme de corrélation reste toujours inconnu, néanmoins, Ceperly-Alder, par la méthode de Monte Carlo quantique, ont pu effectuer des simulations numériques très précises du gaz d'électrons homogène [57]. Cette méthode d'approximation permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut en principe pas traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals. Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [58]. La prise en compte du spin dans cette approximation conduit à la LSDA(Local Spin Density Approximation). Dans cette approximation, le terme d'énergie d'échange-corrélation prend la forme de l'équation 2.3.4 [59].

$$E_{xc}^{LSDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})_\alpha, n(\vec{r})_\beta] d^3\vec{r}, \quad (2.3.4)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les états de spin haut et bas et  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})_\alpha, n(\vec{r})_\beta]$  l'énergie d'échange corrélation d'un gaz d'électron homogène. La prise en compte du spin permet une application dans le cas des systèmes polarisés. Afin d'améliorer la LDA, un autre type de fonctionnelle a été induit : la GGA.

### 2.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La première étape logique pour aller au-delà de la LDA est l'utilisation non seulement de l'information sur la densité en un point particulier, mais aussi de compléter cette densité par des informations sur le gradient de la densité électronique, afin de tenir compte de sa non-homogénéité. Ainsi nous pouvons écrire l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation comme dans l'équation 2.3.5 [60] :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) f_{xc}(n(\vec{r}); \nabla n(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (2.3.5)$$

où  $f_{xc}$  (facteur d'amélioration) est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Il existe de nombreuses paramétrisations de  $f_{xc}$  [61, 62]. Ces derniers dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, bandes). La GGA apporte une meilleure précision sur le paramètre de maille des métaux (métaux de transition).

### 2.3.3 Fonctionnelles hybrides

C'est une tout autre approche de traitement du terme  $E_{xc}$ . En effet, La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, méta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait appel aux fonctionnelles appelées « hybride ». Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{hybride} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + E_c^{LDA} + cE_c^{GGA}, \quad (2.3.6)$$

où

- $E_x^{HF}$  est l'énergie d'échange Hartree-Fock ;
- $E_x^{LDA}$  est l'énergie d'échange LDA ;
- $E_x^{GGA}$  est l'énergie d'échange GGA ;
- $E_c^{LDA}$  est l'énergie de corrélation LDA
- $E_c^{GGA}$  est l'énergie de corrélation GGA
- $a, b$  et  $c$  les paramètres qui contrôlent respectivement l'échange et la corrélation.

La fonctionnelle la plus répandue est la B3LYP. Elle est constituée de la fonctionnelle « Becke à trois paramètres » (B3) et de la fonctionnelle LYP. Cette dernière est utilisée pour la partie GGA. La partie GGA peut également utiliser les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition. L'une des fonctionnelles utilisées dans ce mémoire est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE).

## 2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\psi_i = \sum C_{ij} \phi_j, \quad (2.4.1)$$

où les  $\phi_j$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. Résoudre les équations de Kohn et Sham revient simplement à trouver ces différents coefficients. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

### 2.4.1 Cycle auto-cohérent

Il est fait de façon itérative selon ces différentes étapes :

#### Étapes d'implémentation de la DFT

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer le potentiel de Hartree, le potentiel d'échange corrélation puis le potentiel effectif pour un point ;
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham ;
4. Calculer la nouvelle densité ;
5. Vérifier le critère de convergence ;
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Énergie, forces, etc.) dans le cas où le critère de convergence est vérifié.

### 2.4.2 Implémentation de la DFT

Les choix d'implémentation de la DFT concernent quatre parties principales de l'équation 2.2.9 et représentés à la figure 2.4.1 :

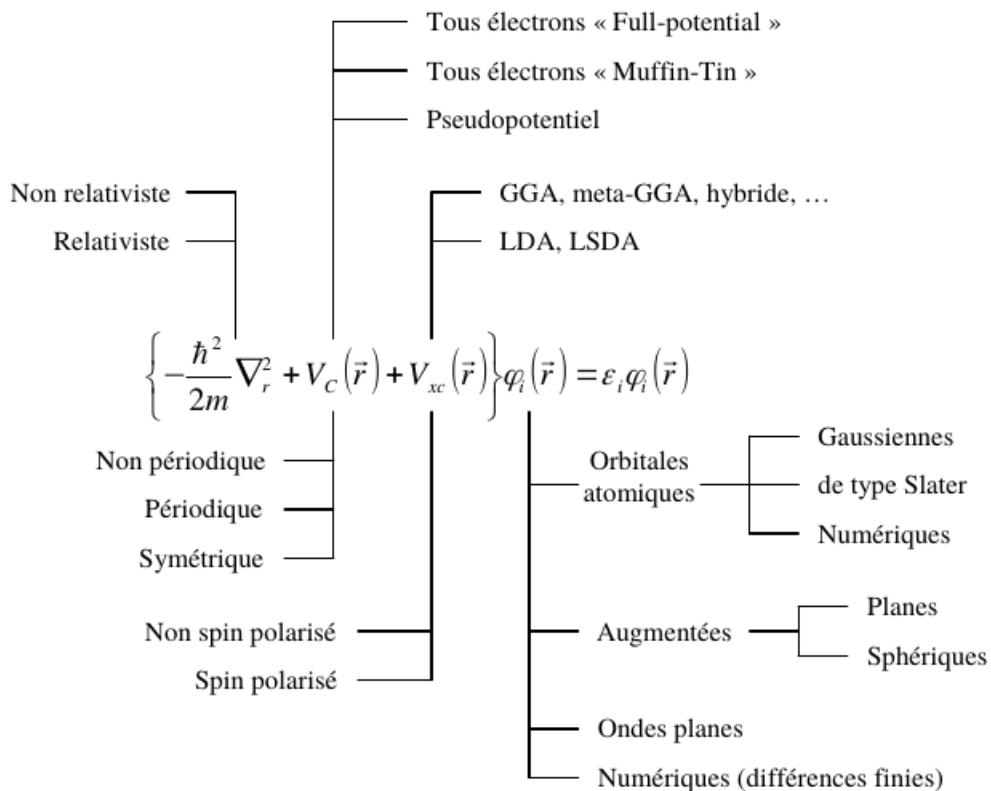


Figure 2.4.1 – Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.

### Choix d'implémentation

Nous pouvons résumer ainsi qu'il suit :

- **L'énergie cinétique** : Elle peut être traitée de manière relativiste pour des particules légères et non-relativiste pour les particules lourdes ;
- **Le potentiel** : Il dépend du choix de la base utilisée pour la description du système ;
- **Le terme d'échange-corrélation** : Son évaluation dépend des propriétés que l'on recherche ;
- **Base de la fonction d'onde** : elle peut être de type orbitales localisées dans le cas des molécules ou ondes planes dans le cas des réseaux cristallins (réseaux périodiques), etc.

## 2.5 Ondes planes et pseudo-potentiels

### 2.5.1 Ondes planes

### 2.5.1.1 Représentation de la fonction d'onde

La représentation des fonctions d'onde monoélectroniques de Kohn-Sham s'avère difficile, car leurs comportements varient selon si nous sommes proches ou entre les atomes. La fonction d'onde oscille beaucoup proche des atomes et est relativement lisse entre ceux-ci. Une façon de résoudre ce problème est la décomposition de la fonction d'onde sur une base. La décomposition peut se faire soit sur la base des orbitales localisées, soit sur la base des fonctions d'ondes planes. En physique du solide, les structures que nous étudions incarnent une certaine périodicité. Une décomposition plus appropriée sera celle faite sur la base des ondes planes.

### 2.5.1.2 Théorème de Bloch

Du fait de la périodicité des systèmes cristallins que nous étudions, le potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  dans lequel les électrons se déplacent est périodique. Pour un vecteur  $\vec{R}$  du réseau de Bravais, le potentiel effectif vérifie la relation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}). \quad (2.5.1a)$$

Par conséquent, la fonction d'onde au point  $\vec{r} + \vec{R}$  peut se déduire de celle au point  $\vec{r}$  d'après le théorème de Bloch suivant la relation :

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \psi_k(\vec{r}). \quad (2.5.1b)$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde.

Le théorème de Bloch est très important dans la mesure où il nous permet de décrire la fonction en un point avec les ondes planes. La fonction d'onde  $\psi_k(\vec{r})$  peut être décomposée par la transformée de Fourier en une somme d'onde plane.

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}, \vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}. \quad (2.5.1c)$$

Afin d'obtenir l'expression de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier [63], il suffit de substituer l'équation 2.5.1c dans l'équation 2.2.9 et puis intégrer sur tout l'espace, on obtient :

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') C_{\vec{k}, \vec{G}} \right] C_{\vec{k}, \vec{G}} = \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \vec{G}'}, \quad (2.5.1d)$$

$\vec{G}$  et  $\vec{G}'$  sont des vecteurs du réseau réciproque.

Une conséquence immédiate du passage dans l'espace réciproque est la diagonalisation du terme d'énergie cinétique  $\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2$ . La dimension du hamiltonien dans 2.5.1c est toujours infinie. La chose très importante qu'il faut rappeler est que les coefficients  $C_{\vec{k}, \vec{G}}$  sont faibles dans le cas des grandes énergies cinétiques et très importants pour les faibles valeurs de celle-ci. Pour palier au problème de dimension du hamiltonien, on peut procéder par troncature de cet hamiltonien pour une valeur de l'énergie cinétique appelée **Énergie cinétique de coupure**.

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.5.2)$$

### 2.5.1.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin

En théorie, l'équation

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.5.3)$$

doit être résolue pour chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues seront indexées par  $i$ . La description du système se fera en termes de bande d'énergie  $\varepsilon_i(\vec{k})$ . À chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par  $\vec{k}$ . Ainsi  $n(\vec{r})$  s'écrit :

$$n(\vec{r}) = \frac{(2\pi)^3}{V} \int_{BZ} d\vec{k} \sum_i f_{i\vec{k}} |\phi_i(\vec{k})|^2, \quad (2.5.4)$$

où  $V$  est le volume de la maille primitive réelle,  $\frac{(2\pi)^3}{V}$  le volume de la zone de Brillouin. En pratique, on remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points  $\vec{k}$  choisi qui tient compte des symétries du cristal. Les bandes d'énergies calculées de manière auto-cohérente deviennent plus précises si l'équation 2.5.3 est échantillonnée par un grand nombre de points  $\vec{k}$ . La méthode utilisée dans ce manuscrit est celle de Monkhorst-Pack [64]. Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points  $\vec{k}$ , mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points  $\vec{k}$  pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un compromis entre le temps de calcul et un nombre de points  $\vec{k}$  qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. Dans le cas d'une structure hexagonale comme dans le cas du MoO<sub>2</sub> par exemple, la première zone de Brillouin se présente comme sur la figure (a) et le chemin choisi incluant les points de haute symétrie dans le cas du calcul des propriétés de structure électronique est  $\Gamma - M - K - \Gamma$  (b) où  $\Gamma$  est le centre de l'hexagone,  $M$  le milieu d'une face latérale et  $K$  le milieu d'une arête joignant deux faces latérales.

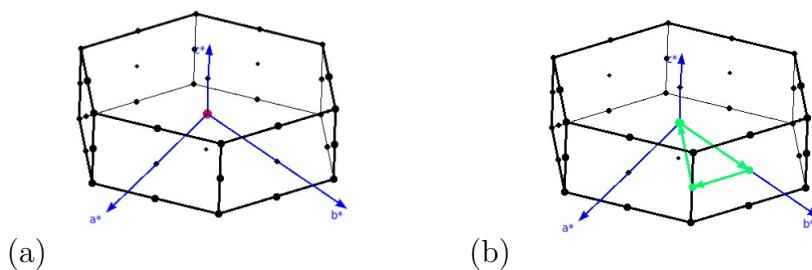
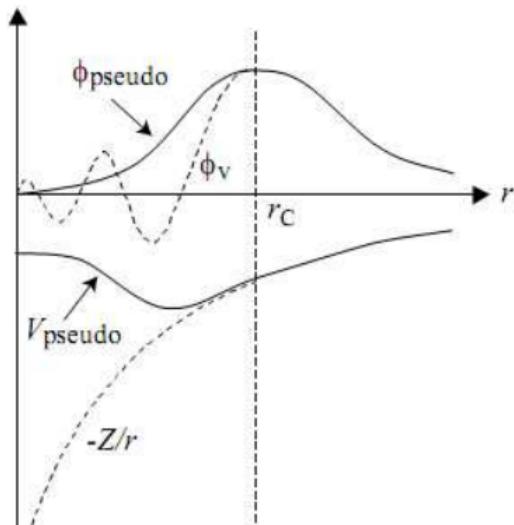


Figure 2.5.1 – Première zone de Brillouin d'une structure hexagonale

### 2.5.2 Méthode des Pseudo-potentiels

Les ondes planes offrent de nombreux avantages, car elles sont mathématiquement simples. Les calculs sont relativement simplifiés par l'usage de ces ondes. Les erreurs dues à la troncature

de la base sont facilement supprimées lorsque l'on augmente le nombre d'ondes planes dans le développement. Néanmoins, la variation rapide de la fonction près du noyau demande un grand nombre de fonctions d'onde pour sa description. Pour résoudre ce problème, on fait appel à la méthode des pseudo-potentiels. Celle-ci consiste à remplacer tout d'abord la fonction d'onde exacte par une pseudo-fonction d'onde sans oscillations qui peut ainsi être efficacement développée en ondes planes, mais aussi remplacer le potentiel coulombien des noyaux et les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif ionique (un pseudo-potentiel) agissant sur les électrons de valence [65]. La construction de ces pseudo-potentiels tient compte du fait qu'au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde.



**Figure 2.5.2 – Représentation schématique de la méthode du pseudopotentiel[66]**

Pour  $r < r_c$

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}) = \psi_{ps}(\vec{r}); \\ V(\vec{r}) = V_{ps}(\vec{r}). \end{cases} \quad (2.5.5)$$

Un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme nous l'avons rappelé à la section précédente, la construction d'un pseudo-potentiel repose sur une idée principale selon laquelle la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur génère la même densité que la vraie fonction d'onde. Pour cela, nous aboutissons aux critères de construction des pseudopotentiels précis :

### Critères de construction des pseudo-potentiels

- Pour une même configuration atomique, les énergies de valence de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.
- La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout-électron au-delà d'un rayon de cœur,  $r_c$
- la condition de conservation de la norme(La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée).
- Conservation de la dérivée logarithmique des fonctions d'onde.

Comme exemple, nous pouvons citer les pseudopotentiels Ultra soft à norme conservée[67] et Ultrasoft[68].

## 2.6 Présentation d'un Code de calcul : Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO est un logiciel polyvalent et multiplate-forme destiné aux calculs ab initio de systèmes de matière condensée (périodiques et désordonnés). Les codes du progiciel sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et sur une description par onde plane/pseudopotentiel (norm-conserving, ultrasoft, et projector-augmented wave) [69] de l'état fondamental électronique et conviennent parfaitement aux optimisations structurelles (à température nulle et finie), aux calculs de réponse linéaire (phonons, constantes élastiques, tenseurs diélectriques et Raman, etc.) et à la dynamique moléculaire à haute température. Des exemples d'applications des codes inclus dans le paquet sont brièvement discuté. Le paquet est distribué gratuitement sous la licence GNU open source sur le site web <http://www.democritos.cm>. Les trois principaux composants du paquet sont [70] :

- PWscf (Plane Wave self-consistent field) développé par S. Baroni et al est un paquet qui effectue de nombreux types de calculs auto-cohérents au sein de la DFT en utilisant une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels.
- CP (Car-Parrinello) développé par A. Pasquarello et al. Il peut utiliser les PP à NC et les PP US. Dans ce dernier cas, la densité électronique est augmentée par un schéma d'interpolation de Fourier dans l'espace réel qui est particulièrement efficace pour les calculs à grande échelle. Le CP met en œuvre les mêmes fonctions que PWscf, à l'exception des fonctions hybrides.
- FPMD (First-Principles Molecular Dynamics), développé par C. Cavazzoni et al en 1999.

### 2.6.1 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, et de leurs énergies fondamentales ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- 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 [69].

## 2.6.2 Fichier d'entrée QE

Un fichier d'entrée sur Quantum Espresso est structuré en cartes, nous pouvons citer :

- La carte `control` permet de définir le type de calcul ;
- La carte `System` permet de définir le type de structure cristalline, ses paramètres, définir l'énergie cinétique de coupure, etc ;
- La `electron` permet de définir le critère de convergence sur les électrons et comment ceux-ci doivent être traités ;
- `ions` permet de définir le type de diagonalisation ;
- La carte `cell` permet de fixer les paramètres sur la cellule (exemple `cell_dynamics='bfgs'`) ; 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 ;
- La carte `ATOMIC_SPECIES` permet de définir les différents types d'atomes et les pseudo-potentiels associés ;
- La carte `ATOMIC_POSITIONS` permet de définir les positions des différents atomes ;
- La carte `K_POINTS` permet de fixer la base des points K qui permettra le maillage de la première zone de Brillouin.

## Conclusion

---

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes théoriques et les approximations permettant de résoudre l'équation de Schrödinger associé à un système à plusieurs corps et la notion de dopage. Nous avons insisté sur les méthodes DFT basées sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui proposent une solution exacte du point de vue théorique mais dont l'implémentation demande une approximation du terme d'échange et de corrélation qui apparaît dans les équations. Pour ce dernier, nous avons présenté plusieurs méthodes d'approximations telles que la LDA, la LSDA, la GGA et les méthodes hybrides. Nous utiliserons le code Quantum Espresso qui implémente l'algorithme de résolution des équations de Kohn-Sham et permet de calculer les propriétés des matériaux pour résoudre le problème lié à notre thème de recherche.

## Chapitre 3

### Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser d'abord à la cellule primitive du MoO<sub>2</sub>, ensuite la supercellule 4 × 4 pour l'étude du dopage et enfin les empilements verticaux et horizontaux de la supercellule 4 × 4 pour l'étude de l'homo-jonction. Bien que beaucoup d'études théoriques existent déjà sur la cellule unité du MoO<sub>2</sub>, il est utile de commencer par les étudier afin de vérifier si les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la littérature. Ces calculs permettent d'une part de valider notre méthode ainsi que les paramètres utilisés lors de nos calculs et d'autre part, les structures cristallines obtenues pour ces différents matériaux pourront être utilisées comme brique de départ pour la construction de supercellules étudiées dans la suite du chapitre.

## 3.1 Propriétés structurales et électroniques de la monocouche de MoO<sub>2</sub> pure

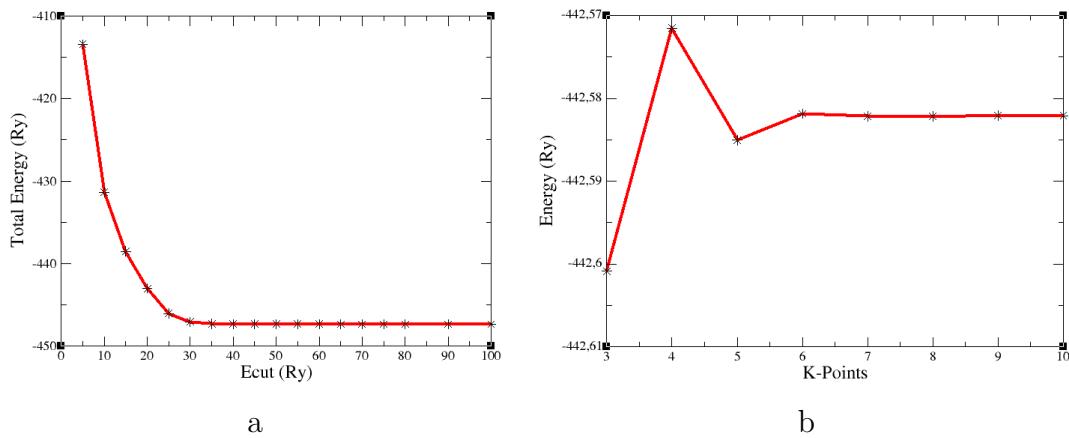
### 3.1.1 Test de convergence

Il est important d'effectuer un test de convergence sur l'énergie totale du système afin de trouver la meilleure énergie cinétique de coupure et les points K qui permettront le maillage de la première zone de Brillouin du réseau réciproque. Pour chaque valeur des paramètres, une relaxation des positions atomiques est effectuée sans modification de la taille de la cellule unité du réseau. La figure 3.1.1 représente la variation de l'énergie totale du système, respectivement en fonction de l'énergie cinétique de coupure (figure 3.1.1a) et des points k (figure 3.1.1b).

Dans la 3.1.1a, on remarque une décroissance exponentielle de l'énergie totale entre les valeurs 5 et 30 Ry de l'énergie cinétique de coupure. À partir de 35 Ry, l'énergie totale devient constante.

Dans la 3.1.1b, on remarque une fluctuation de l'énergie totale entre les valeurs 3 et 5 de k. À partir de  $k = 6$ , cette énergie devient constante.

Ces résultats montrent qu'avec une énergie de coupure de  $680eV = 50Ry$  et une grille de points k de  $6 \times 6 \times 1$ , on obtient un résultat satisfaisant pour un temps de calcul raisonnable. Ces paramètres seront utilisés pour les calculs ultérieurs effectués dans ce travail.



**Figure 3.1.1 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (a) et les points  $k$  (b)**

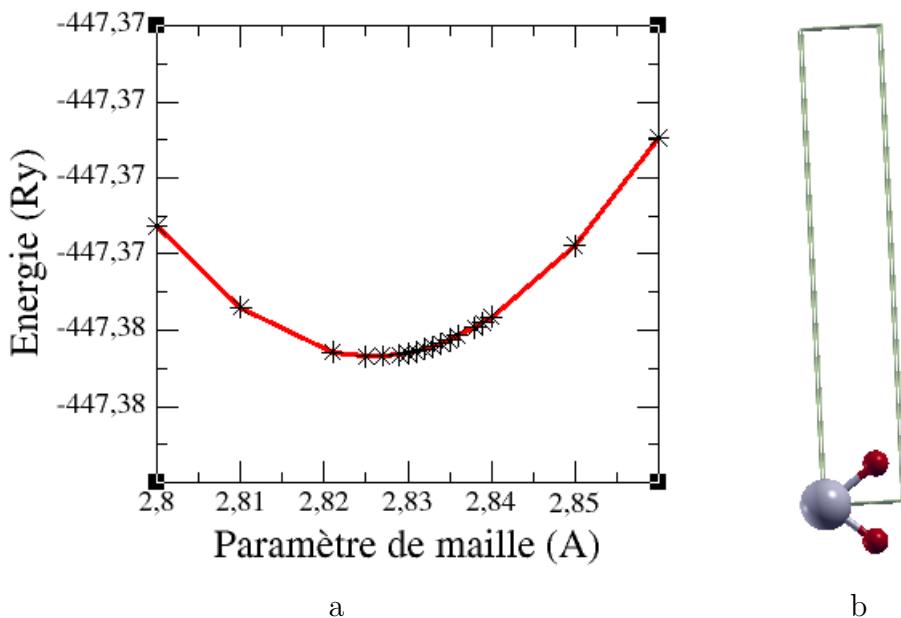
### 3.1.2 Propriétés structurales du MoO<sub>2</sub> pur

L'étude des propriétés structurales consiste à préparer un fichier d'entrée du code de calcul Quantum Espresso dans lequel nous précisons la nature de la cellule, le nombre et le type d'atome, leurs pseudopotentiels, les positions des atomes (définie à partir des vecteurs de la cellule unité), l'énergie de coupure, la grille des points  $k$ . Quantum Espresso effectue un calcul de relaxation, qui consiste à trouver la position des atomes qui minimise l'énergie totale du système. Il s'agit d'un processus itératif pour lequel les atomes de la maille sont déplacés en fonction des forces qu'ils subissent. Ce processus s'effectue jusqu'à ce que les forces sur chacun des atomes soient inférieurs à une valeur seuil (critère de convergence). Pour respecter le terme de monocouche, nous avons pris  $c = 15\text{\AA}$  pour éloigner suffisamment les couches. La courbe de la figure 3.1.2 présente les variations de l'énergie totale du système en fonction du paramètre de maille. Nous constatons que le paramètre de maille de  $2.825\text{\AA}$  correspond à l'énergie minimal du système. Ce paramètre est en accord avec celui obtenu dans la littérature soit  $2.83\text{\AA}$  [14, 71]. Les distances interatomiques et les valeurs des angles de valences sont resumées dans le tableau 3.1.2. Les figures 3.1.2b et 3.1.2 nous montrent une visualisation de la molécule de MoO<sub>2</sub> obtenu avec le logiciel xcrysden.

**Tableau 3.1.1 – Distances interatomiques et angle de Valence du MoO<sub>2</sub>**

Liaisons	distance en $\text{\AA}$	Angles de valence	Angle ( $^{\circ}$ )	paramètre du réseau
Mo - Mo	2,825	Mo $\hat{O}$ Mo	87,712	$a = b = 2,825\text{\AA}$ , $c = 15\text{\AA}$
Mo - O	2,037	Mo $\hat{O}$ Mo	120	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
		O $\hat{O}$ Mo	76,256	

Les résultats du tableau 3.1.1 nous montrent que le MoO<sub>2</sub> cristallise dans un système hexagonal avec un paramètre de maille suivant  $a$  et  $b$  égal à  $2.825\text{\AA}$ .



**Figure 3.1.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille(a), Visualisation du MoO<sub>2</sub> avec xcrysden (b). L'atome en gris représente le molybdène et l'atome en rouge l'oxygène.**

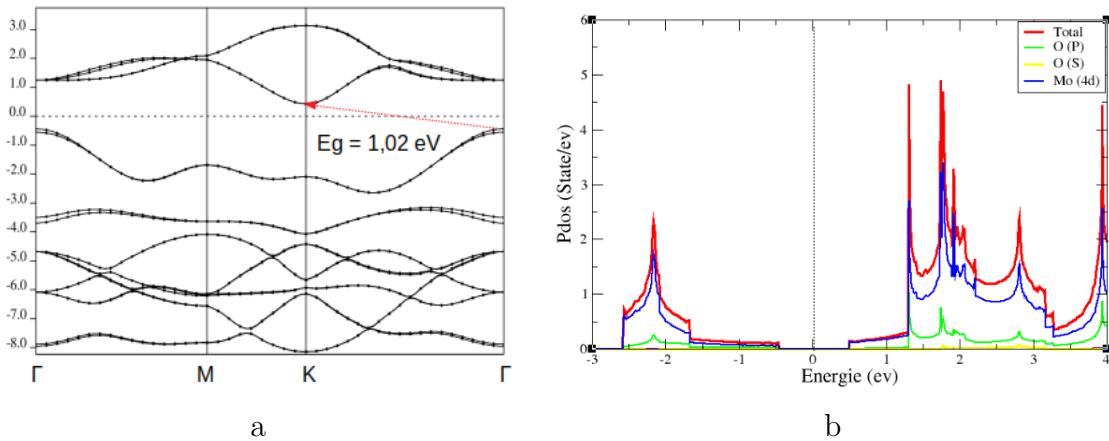
### 3.1.3 Propriétés électroniques du MoO<sub>2</sub> pur

L'étude des propriétés électroniques prend une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés incluent la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

#### 3.1.3.1 Bandes du MoO<sub>2</sub> pur

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former les bandes d'énergie. La présence d'électrons dans ces dernières est permise. Ces bandes appelées bandes d'énergies « autorisées » sont séparées par des zones « interdites ».

Selon nos calculs effectués avec l'approche de la GGA en tenant compte des interactions de Van-der-Waals inter-feuillets, la monocouche de MoO<sub>2</sub> est un semi-conducteur à gap indirect avec une bande interdite d'environ 1,042 eV, ce qui est quelque peu supérieur aux valeurs extraites d'autres simulations théoriques [14, 32]. Le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction au point,  $K$  les deux bandes étant séparées par le niveau de Fermi, ce qui concorde bien avec les résultats présentés ailleurs [14, 32]. L'analyse de la densité partielle d'états nous montre une contribution dans la liaison covalente des orbitales 4d du Mo et 2p de O pour les états à proximité du niveau de Fermi. La figure 3.1.3 présente les bandes et la densité d'état projetée de la monocouche du MoO<sub>2</sub> pure



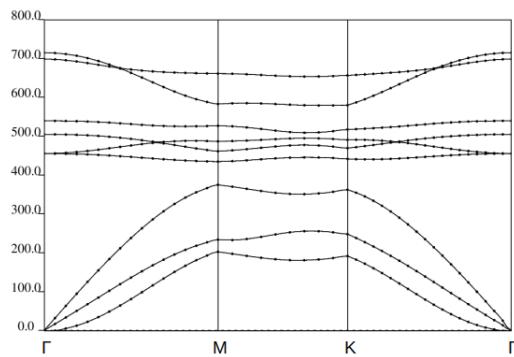
**Figure 3.1.3 – Bandes (a) et densité d'état (b) du  $\text{MoO}_2$  pur. Le trait interrompu représente le niveau de Fermi.**

### 3.1.4 Analyse de la stabilité

Nous avons effectué une étude des stabilités thermodynamiques et mécanique. La stabilité thermodynamique a été étudiée en calculant l'énergie ou enthalpie de formation de la molécule à partir de la relation[72] :

$$E_{formation} = E(\text{MoO}_2) - E(\text{Mo}) - 2 \times E(\text{O}), \quad (3.1.1)$$

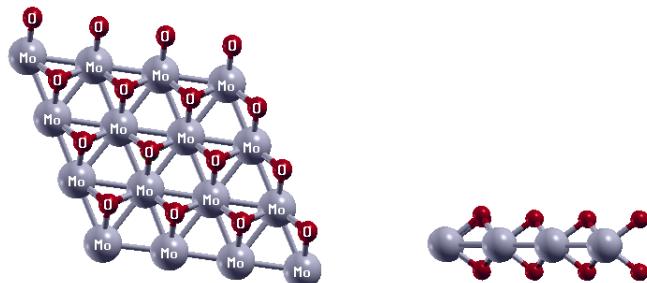
où  $E(\text{MoO}_2)$  est l'énergie du  $\text{MoO}_2$ ,  $E(\text{Mo})$  énergie du molybdène seule et  $E(\text{O})$  est l'énergie de l'oxygène seul. Après un calcul de ces énergies, nous avons obtenu  $E_{formation} = -1,22\text{Ry}$  montrant que la molécule de  $\text{MoO}_2$  est thermodynamiquement stable. Quant à la stabilité mécanique, nous avons effectué un calcul phonon représenté à la figure 3.1.4. Cette figure montre que la molécule de  $\text{MoO}_2$  a des modes acoustiques et optiques séparés par une bande interdite. Toutes les fréquences sont positives confirmant ainsi la stabilité mécanique du matériau. Ces résultats montrent que la monocouche de dioxyde de molybdène peut être synthétisée et pourrait avoir des applications.



**Figure 3.1.4 – Phonons du  $\text{MoO}_2$  pur**

## 3.2 Supercellule de MoO<sub>2</sub>

Puisque nous avons pu confirmer la cohérence de nos simulations pour la monocouche de MoO<sub>2</sub>, des structures plus complexes peuvent être réalisées à partir de la cellule unité étudiée dans la section 3.1. À présent, nous allons étudier le cas du dopage de la cellule 4 × 4 du MoO<sub>2</sub>. La supercellule est présentée à la figure 3.2.1



Cellule 4x4 vue de dessus   Cellule 4x4 vue de profil.

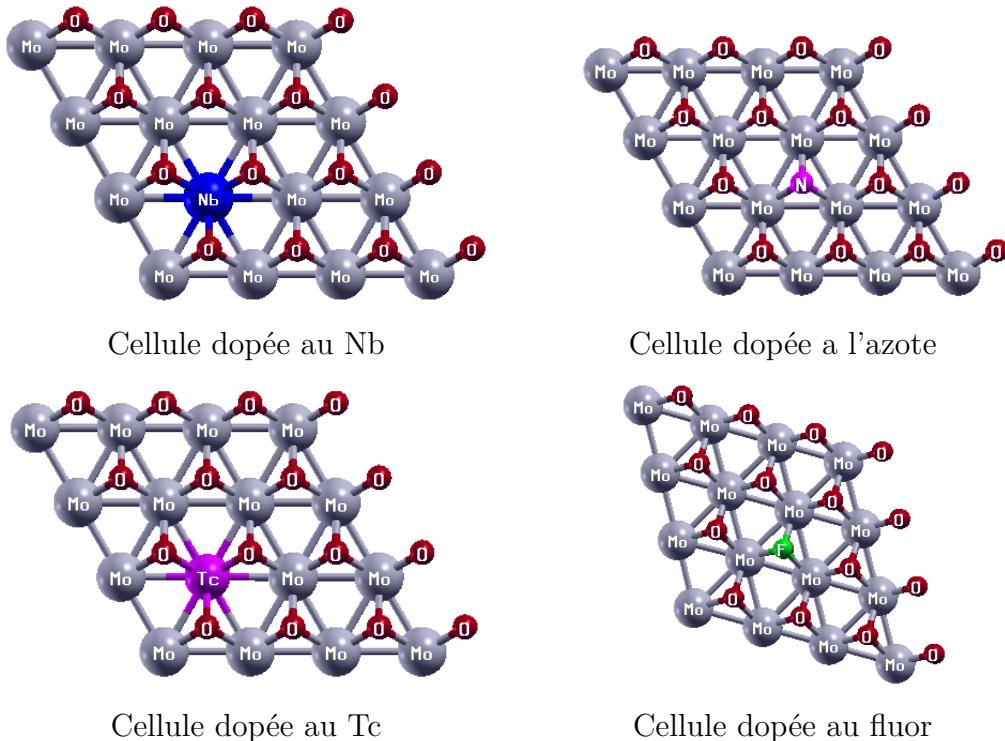
**Figure 3.2.1 – Supercellule 4 × 4, Vue de dessus et de profil. Les atomes en gris représentent le molybdène et les atomes en rouge l'oxygène.**

## 3.3 Étude des propriétés structurales et électroniques de la monocouche de MoO<sub>2</sub> dopée p ou n

Dans cette section, nous étudierons l'impact des défauts dans la monocouche de MoO<sub>2</sub>. Pour cela nous utiliserons une supercellule 4 × 4 de MoO<sub>2</sub>. Nous procéderons par une substitution d'une part de l'atome de Molybdène par le Niobium (dopage de type p) et le Technétium (dopage de type n) et d'autre part, nous substituerons l'atome d'oxygène par l'atome d'azote (dopage de type p) et le fluor (dopage de type n).

### 3.3.1 Propriétés structurales

Le dopage est un processus en physique du solide qui consiste à ajouter des impuretés en faible quantité dans un semi-conducteur intrinsèque, dans le but de modifier ses propriétés de conductions. Les concentrations des dopants dans les systèmes respectifs  $Mo_{1-y}(Tc/Nb)_yO_2$  et  $MoO_{2-x}(F/N)_x$  sont :  $x = y = \frac{1}{48}$ . La figure 3.3.1 nous montre les structures dopées. Un calcul de relaxation a été effectué dans le but de rechercher les bons paramètres de géométrie en présence des éléments dopants. les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.3.1. En comparant les résultats du tableau 3.3.1 à ceux du tableau 3.1.1, on remarque une légère distorsion du matériau sous l'effet des dopants. La structure n'a donc pas été modifiée de façon significative. Le calcul des énergies de formation montre une stabilité thermodynamique du matériau en présence des impuretés.



**Figure 3.3.1 – Cellules  $4 \times 4$  dopées respectivement au Nb, N, Tc et F en vue de dessus.**

**Tableau 3.3.1 – Distances interatomiques et angle de Valence du  $\text{MoO}_2$**

Liaisons	distance en Å	Angles de valence	Angle ( $^{\circ}$ )
Cellule dopée au Fluor			
Mo - Mo	2.9082	$\text{Mo}\hat{F}\text{Mo}$	83.634
Mo - F	2.1805	$\text{O}\hat{M}o\text{F}$	73.939
Cellule dopée à l'Azote			
Mo - Mo	2.7889	$\text{Mo}\hat{N}\text{Mo}$	88.385
Mo - N	2.0004	$\text{O}\hat{M}o\text{N}$	74.474
Cellule dopée au Technétium			
Mo - Tc	2.8304	$\text{Mo}\hat{T}c\text{Mo}$	119.971
Tc - O	2,0356	$\text{O}\hat{T}c\text{O}$	73,461
Cellule dopée au Niobium			
Mo - Nb	2,8378	$\text{Mo}\hat{T}c\text{Mo}$	120
Nb - O	2.0723	$\text{O}\hat{N}b\text{O}$	72.478

**Tableau 3.3.2 – Énergie de formation des structures dopées**

Structures	$\text{MoO}_2\text{-Tc}$	$\text{MoO}_2\text{-Nb}$	$\text{MoO}_2\text{-F}$	$\text{MoO}_2\text{-N}$
Énergie de formation(Ry)	-1,146	-1,031	-0,361	-0,695

### 3.3.2 Propriétés électroniques

### 3.3.2.11. Bandes

En utilisant l'approximation de la GGA suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin ( $\Gamma - M - K - \Gamma$ ), un maillage  $6 \times 6 \times 1$ , un paramètre de maille de 2.825 Å, une énergie cinétique de coupure de 680 eV, nous avons obtenu les bandes de la structure  $4 \times 4$  non dopée représentées à la figure 3.3.2, les bandes des structures dopées de type P représentées à la figure 3.3.3 et les bandes des structures dopées de type N représentées à la figure 3.3.4.

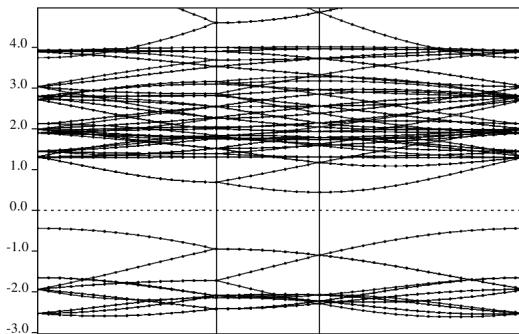
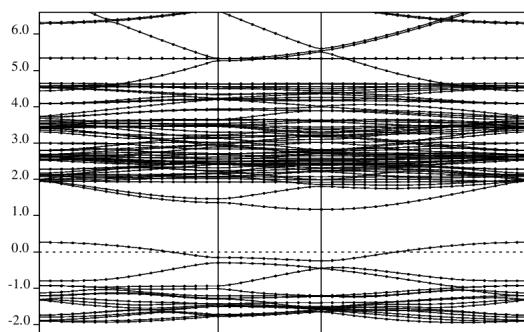
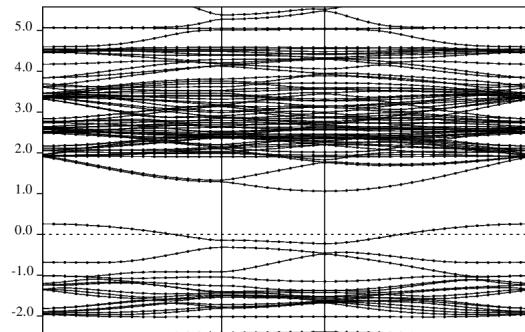


Figure 3.3.2 – Bandes de la supercellule non dopée

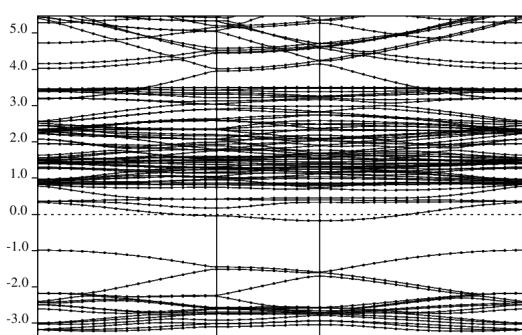


Bandes de la cellule dopée au Nb

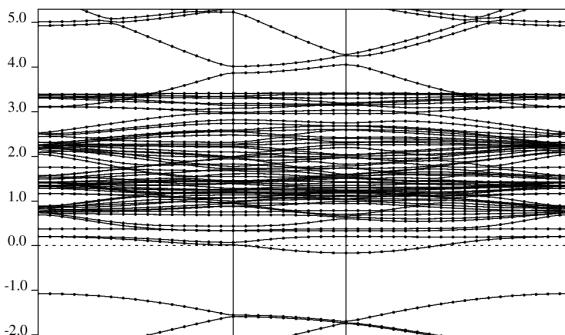


Bandes de la cellule dopée au N

Figure 3.3.3 – Bandes des structures dopées de type p. Le niveau de Fermi est pris comme référence.



Bandes de la cellule dopée au Tc



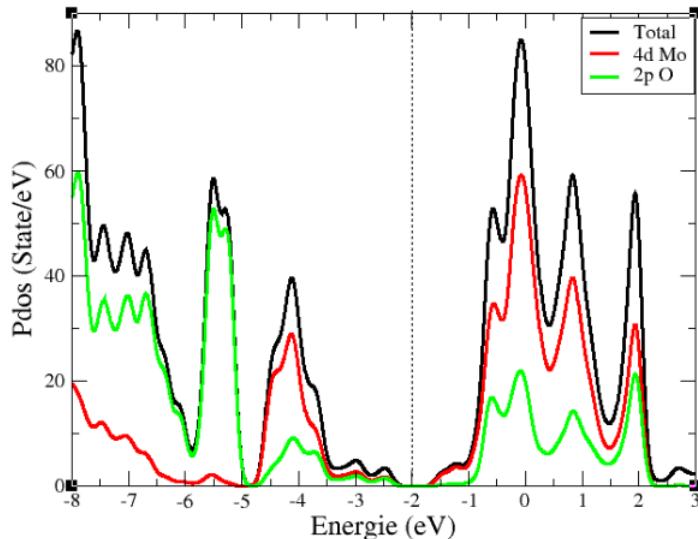
Bandes de la cellule dopée au F

Figure 3.3.4 – Bandes des structures dopées de type n. Le niveau de Fermi est pris comme référence.

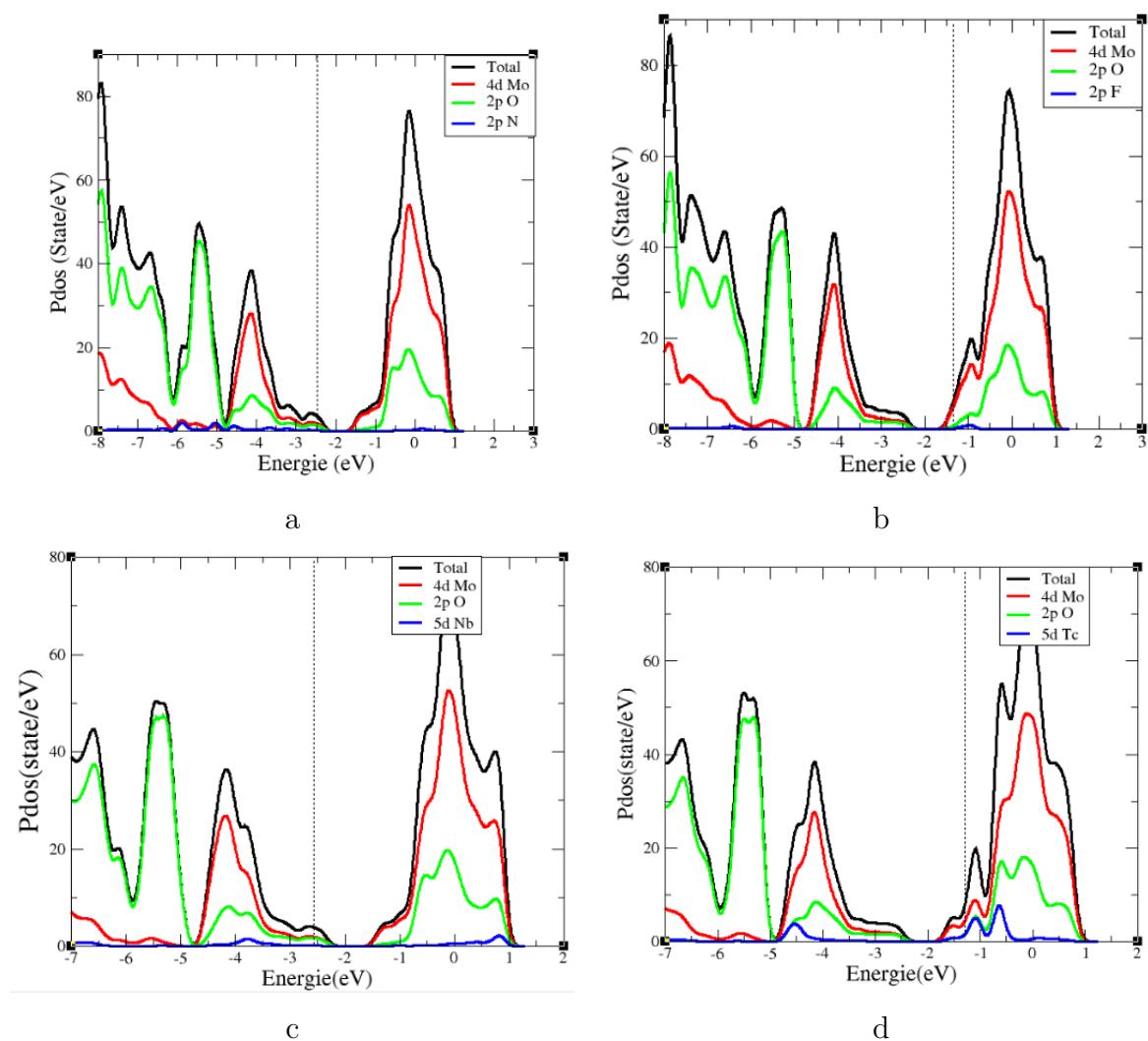
La figure 3.3.2 nous montre que la cellule  $4 \times 4$  du dioxyde de molybdène non dopée est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 0.9268 eV légèrement plus petit que celui de la section (3.1.3). Le maximum de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de valence du point  $K$ . L'analyse des figures 3.3.3 et 3.3.4 nous montre que le dopage de type N ou P a conduit à un caractère métallique du matériau. Pour le dopage de type p figure 3.3.3, le niveau de Fermi est proche de la plus haute bande de valence, confirmant que le dopage est de type p. Cette dernière est partiellement inoccupée, ce qui confère au matériau un caractère métallique. Pour le dopage de type n figure 3.3.4, le niveau de Fermi est plus proche de la bande de conduction, confirmant que le dopage est de type n. Cette bande est partiellement occupée, ce qui confère au matériau un caractère métallique.

### 3.3.2.2 Densité d'état électronique

Une analyse de la densité d'état électronique, puis de la densité d'état projectée de la monocouche non dopée (figure 3.3.5) et pour chaque type de dopage (figure 3.3.6), nous montre que les états électroniques proches du niveau de Fermi proviennent principalement de l'hybridation des orbitales 4d du Molybdène et 2p de l'oxygène. L'incorporation des impuretés donne lieu à un état supplémentaire constitué des orbitales 5d du Niobium ou Technétium pour le dopage avec respectivement le Niobium et le Technétium d'une part et d'autre part des orbitales 2p de l'azote ou du fluor pour le dopage respectivement avec l'azote ou le fluor. Les pics observés sur la densité totale autour du niveau de Fermi renseigne sur l'apparition de nouveaux états donneurs pour le dopage de type p et accepteurs pour le dopage de type n.



**Figure 3.3.5 – Densité d'état de la monocouche non dopée.**



**Figure 3.3.6 – Denité d'état totale et projetée des monocouches  $4 \times 4$  dopées.** Le trait en interrompu représente le niveau de Fermi. (a)N, (b)F (c)Nb, (d)Tc.

### 3.3.2.3 Différences de charges

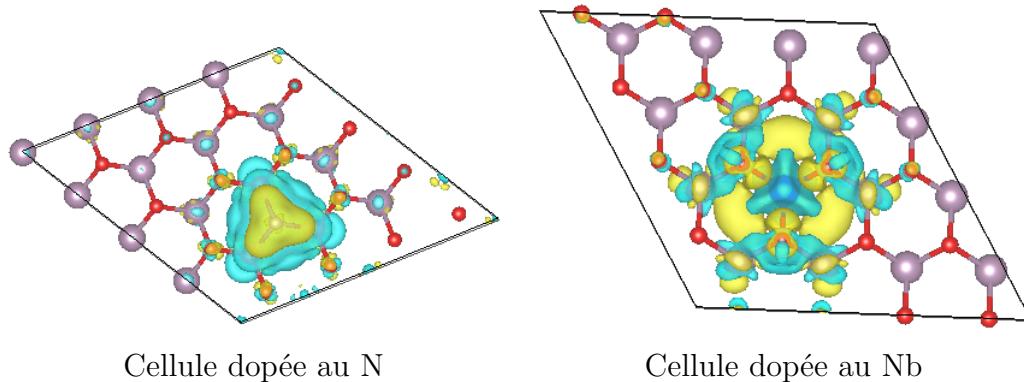
En maintenant les mêmes paramètres de calculs que précédemment, nous avons effectué un calcul de différence de charges dans le but de voir comment de façon qualitative les charges se repartissent dans le matériau en présence du dopant. Ces différences de charges sont calculées à partir de la relation mathématique suivante [72] :

$$\Delta\rho = \rho_{d+\text{MoO}_2} - \rho_d - \rho_{\text{MoO}_2}, \quad (3.3.1)$$

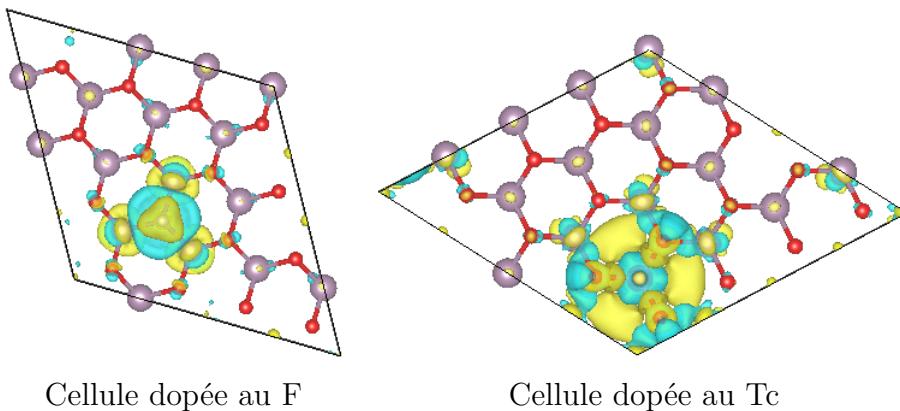
où

- $\rho_{d+\text{MoO}_2}$  est la densité de charge du  $\text{MoO}_2$  plus l'impureté ;
- $\rho_d$  la densité de charge de l'impureté ;
- $\rho_{\text{MoO}_2}$  la densité de charge en l'absence de l'impureté.

Les figures 3.3.7 et 3.3.8 nous montrent les résultats obtenus.



**Figure 3.3.7 – Différence de charges de la supercellule dopée P.** La couleur jaune représente une déplétion de charge et la couleur bleue une accumulation de charge avec une précision des isosurfaces de  $0.00286458e/\text{\AA}^2$ .



**Figure 3.3.8 – Différence de charge de la supercellule dopée N.** La couleur jaune représente une déplétion de charge et la couleur bleue une accumulation de charge avec une précision des isosurfaces de  $0.00286458e/\text{\AA}^2$ .

Pour les cellules dopées au Fluor et à l’Azote, nous remarquons une déplétion (absence de charges) de charges autour du dopant et une accumulation de charges autour des atomes de molybdène adjacents donnant naissance à un phénomène de chimisorption (formation de liaisons chimiques entre l’impureté et le cristal par adsorption) à cause des liaisons  $Mo - F$  et  $Mo - N$  assurant ainsi la stabilité du matériau. Pour les cellules dopées au Niobium et Technétium, on remarque des fortes accumulations de charge sur les atomes dopants et de fortes dépletions de charges sur les atomes d’oxygène adjacents ce qui conduit à l’accumulation d’électrons au niveau des atomes Nb et Tc et à l’appauvrissement au niveau des atomes O. Par conséquent, des liaisons chimiques fortes se forment entre le Nb ou Tc incorporé et ses atomes de O adjacents, assurant ainsi la stabilité à long terme des dopants Nb et Tc dans la monocouche de  $\text{MoO}_2$ .

En pratique, les structures obtenues après dopage ci-dessus peuvent trouver leurs applications dans la catalyse, la capture des polluants, la séparation des gaz, etc.

## 3.4 Empilement des monocouches de MoO<sub>2</sub>

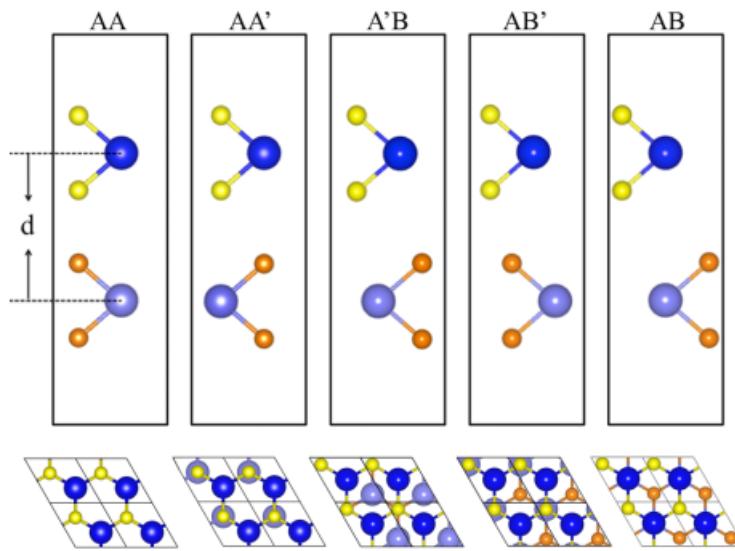
Afin d'explorer le champ d'application que nous offre la monocouche de dioxyde de Molybdène, nous faisons recours à l'étude des homo-jonctions. Il s'agit de deux zones homogènes connectées entre elles, l'une dopée de type p et l'autre dopée de type n. Ce type de structure est beaucoup utilisé en optoélectronique, notamment dans la création de LEDs. Pour réaliser une homo-jonction, il existe deux manières d'agencer l'alternance des compositions des couches.

La première consiste à empiler les feuillets de MoO<sub>2</sub> les uns sur les autres, en alternant le type de dopage des feuillets. Ce type d'homo-jonction est appelée homo-jonction verticale ou bien homo-jonction de Van-der-Waals et a pu être réalisé à partir de TMDCs 2D [73, 74]. Pour la seconde, les monocouches de MoO<sub>2</sub> de dopages différents sont connectés entre elles de manière planaire. Ce genre de structure, appelée homo-jonction latérale, a déjà également pu être produit via la méthode CVD pour certains TMDCs [74].

## 3.5 Propriétés structurales

### 3.5.1 Étude de la bicouche de MoO<sub>2</sub> pure

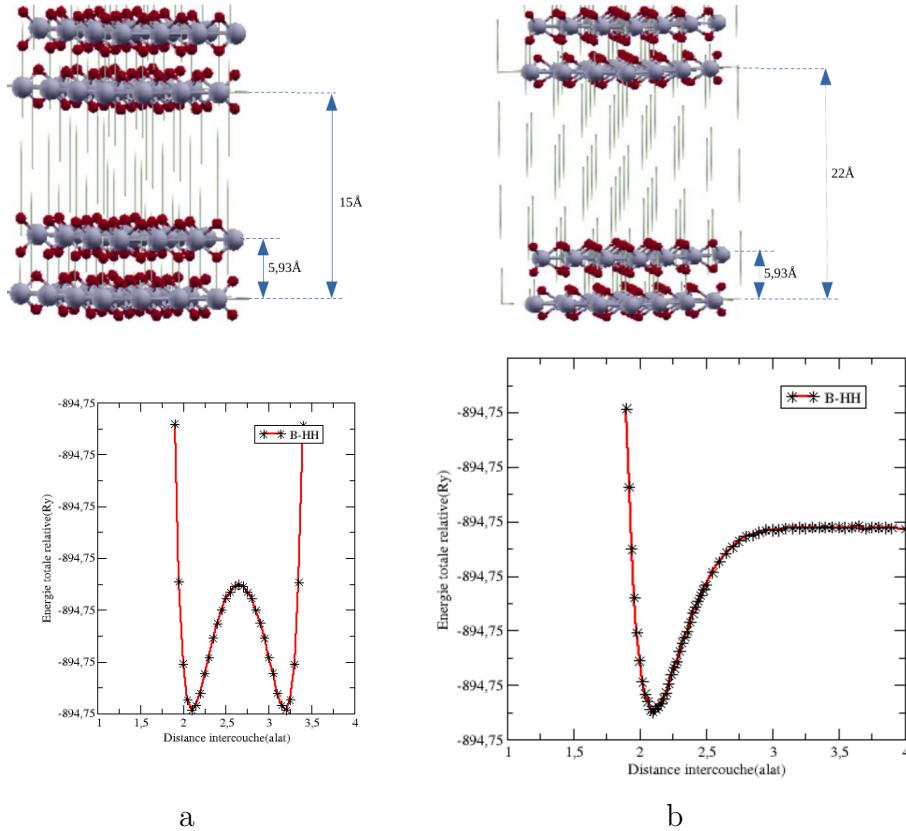
Tout comme pour la monocouche de MoO<sub>2</sub>, nous commencerons par étudier les propriétés structurales de la bicouche formée de deux molécules de dioxyde de molybdène. Il existe plusieurs manières de disposer les deux molécules pour réaliser un empilement vertical. La figure 3.5.1 nous donne les différentes dispositions des molécules pour le bisulfure de Molybdène.



**Figure 3.5.1 – Différents types d'empilements verticaux [75].**

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé l'empilement AA' car la revue de la littérature [37, 75] et les calculs ont permis de constater que les bicouches les plus stables sont ceux

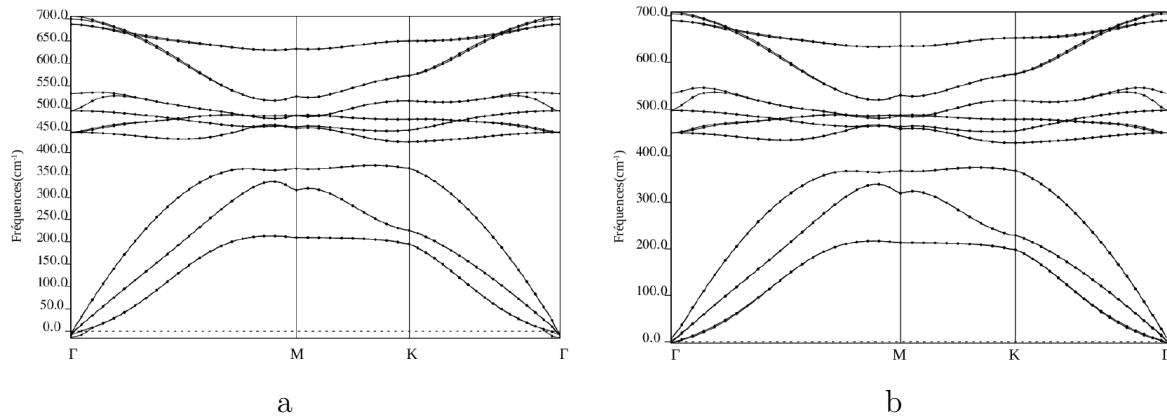
dont l'atome de molybdène d'une monocouche est éclipsé par les atomes d'oxygène de l'autre. Un calcul de relaxation a été effectué de la même manière que celui du paramètre de maille de la monocouche, tout en tenant compte des corrections de Van der Waals pour déterminer la distance d'équilibre  $d$  avec les paramètres  $c = 15\text{\AA}$  et  $c = 22\text{\AA}$ . La figure 3.5.2 présente les variations de l'énergie totale du système en fonction de la distance d'équilibre  $d$ . Le calcul de



**Figure 3.5.2 – Variation de l'énergie totale du système en fonction de la distance d'équilibre entre bicouche pour  $c = 15\text{\AA}$  (a) et  $c = 22\text{\AA}$  (b)**

relaxation fait avec le paramètre de maille  $c = 15\text{\AA}$ , permet d'observer deux points d'équilibre stable de même énergie, l'un correspondant à la distance d'équilibre entre les deux couches de la bicouche, l'autre à la distance d'équilibre entre l'une des couches de la bicouche et la couche la plus proche de la bicouche voisine. Ce résultat montre qu'il est difficile de créer une bicouche dans le volumique, car il y aura un couplage fort entre ces bicouches.

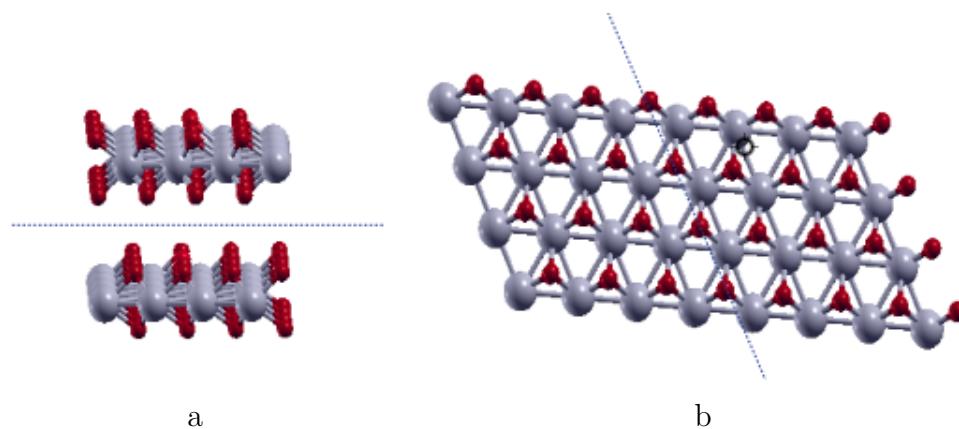
Le calcul de relaxation fait avec le paramètre de maille  $c = 22\text{\AA}$  montre un seul point d'équilibre stable à  $5.9325\text{\AA}$  et qu'à partir d'une distance de  $8.453\text{\AA}$ , l'énergie de la structure ne varie plus en fonction de la distance. Ce résultat montre bien la possibilité d'obtenir une bicouche isolée de  $\text{MoO}_2$ . Une étude de stabilité thermodynamique menée donne une énergie de formation de  $2.052\text{eV}$  pour  $c = 15\text{\AA}$  et  $-1.37\text{eV}$  pour  $c = 22\text{\AA}$  montrant ainsi que le matériau est thermodynamiquement instable pour  $c = 15\text{\AA}$ . Parallèlement, la stabilité mécanique a aussi été étudiée. Les courbes phonons admettent des fréquences négatives pour  $c = 15\text{\AA}$  marquant ainsi une instabilité mécanique tandis que, pour  $c = 22\text{\AA}$  toutes les fréquences sont positives, ce qui montre une stabilité mécanique du matériau. Ceci est bien en accord avec le fait qu'une bicouche de  $\text{MoO}_2$  ne peut être facilement obtenue dans le matériau volumique. Pour cela, il faut empiler deux monocouches isolées à une distance d'au moins  $22\text{\AA}$ . Les courbes phonons des deux cas sont représentées à la figure 3.5.3.



**Figure 3.5.3 – Courbes de dispersion des phonons de la bicouche de  $\text{MoO}_2$  pour  $c = 15\text{\AA}$  (a) et  $c = 22\text{\AA}$  (b) calculées avec la GGA**

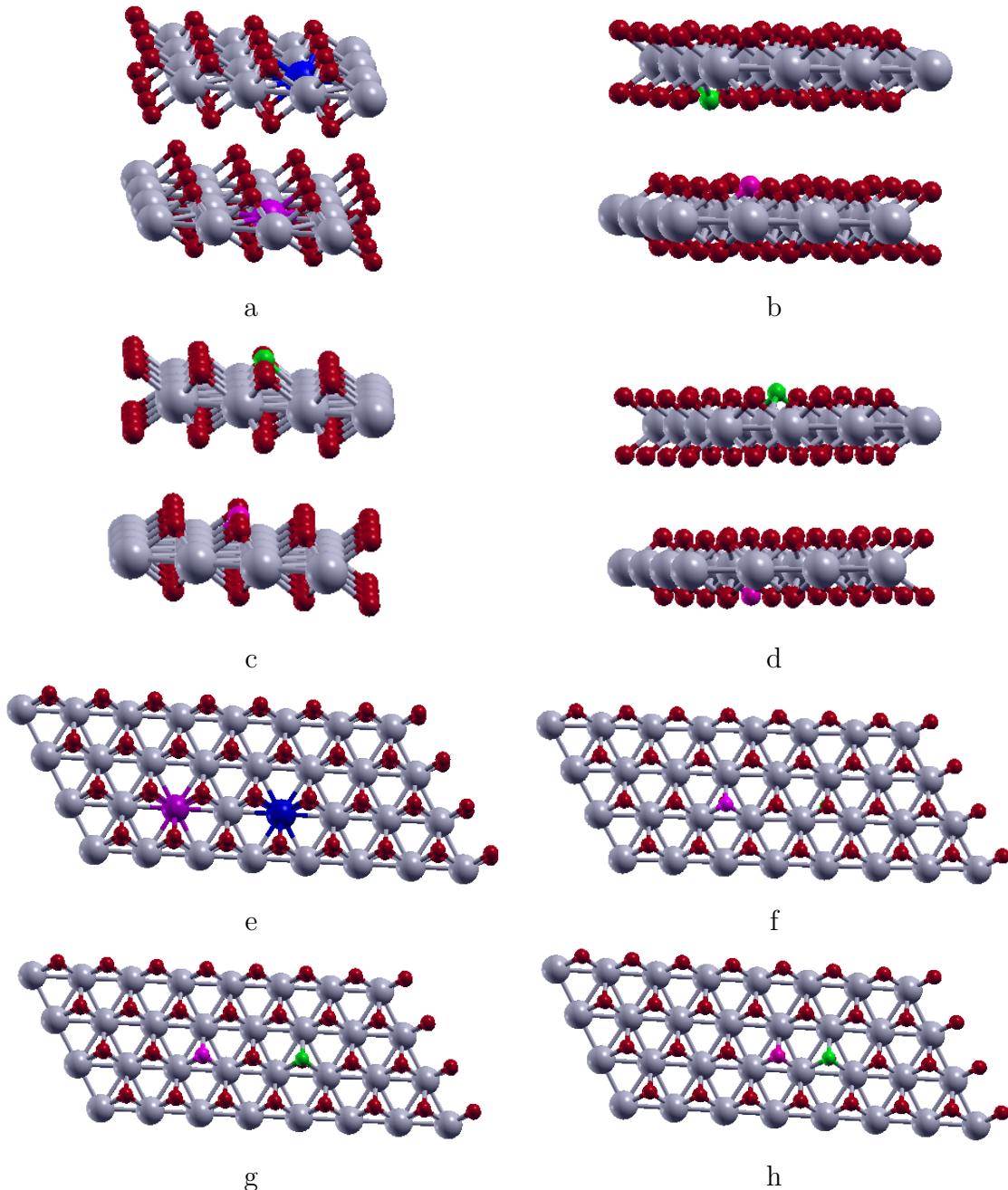
### 3.5.2 Étude des propriétés structurales des empilements de la mono-couche de $\text{MoO}_2$ dopés p et n

Dans cette sous-section, nous utiliserons les résultats obtenus à la sous-section 3.5.1 pour l’empilement vertical. Les éléments dopants restent N, F, Nb et Tc et le dopage se fait par substitution atomique [72]. La figure 3.5.4 présente les empilements verticaux qui sont un agencement vertical de deux supercellules  $4 \times 4$  de  $\text{MoO}_2$  séparées d’une distance de  $5,9325\text{\AA}$  et horizontaux qui sont un agencement horizontal de deux supercellules  $4 \times 4$  suivant l’axe  $\vec{a}$  du réseau donnant lieu à une supercellule  $8 \times 4$ . Après les substitutions atomiques, Nous avons



**Figure 3.5.4 – Homo-jonction verticale (a) et latérale (b). Le trait interrompu montre la trace du plan de séparation**

effectué un calcul de relaxation pour avoir les « bonnes positions des atomes » en présence des dopants tout en conservant la distance d'équilibre de  $5.9325\text{\AA}$  pour l’empilement vertical qui représente une approximation dans ce calcul, car la nouvelle distance d'équilibre devrait être optimisée en présence des dopants. La figure 3.5.5 présente les différents empilements étudiés dans ce travail.



**Figure 3.5.5 – Homo-structures dopées. Nb (bleu), Tc (violet), F (vert), N (rose). (a, e) dopage avec Tc et Nb, (b, c, d, f, g, h) dopage avec F et N**

La présence des dopants dans le matériau entraîne une faible distorsion négligeable à cause de leurs faibles énergies cinétiques. Les résultats des calculs des énergies de formation résumés dans le tableau 3.5.1 montrent une stabilité thermodynamique du matériau en présence des impuretés.

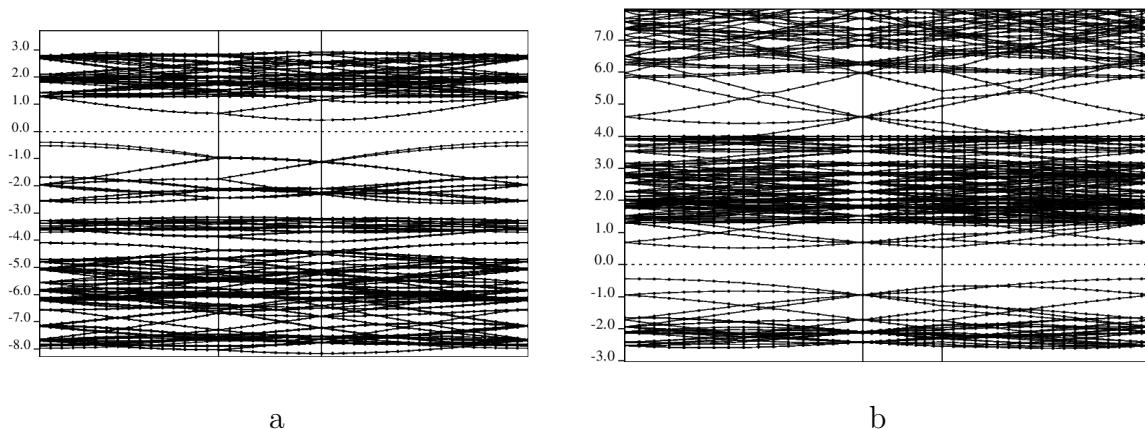
**Tableau 3.5.1 – Énergie de formation des structures dopées. Les lettres a, b, c, d, e, f, g et h suivent l'ordre de la figure 3.5.5**

Structure	a	b	c	d	e	f	g	h
$E_f$ (eV)	-1.71	-1,71	-1,57	-1,57	-133,28	-127,16	-127,21	-127,12

## 3.6 Étude des propriétés électroniques des empilements de la monocouche de $\text{MoO}_2$ dopés

### 3.6.1 Les bandes

D'après nos calculs effectués dans le cadre de l'approximation GGA et en tenant compte des interactions de Van-der-Waals entre les feuillets, les empilements verticaux et latéraux non dopés sont des semi-conducteurs dont les gaps sont respectivement 0,86 eV et 0,92 eV. Les structures de bandes des deux empilements sont représentées à la figure 3.6.1. Les bandes des

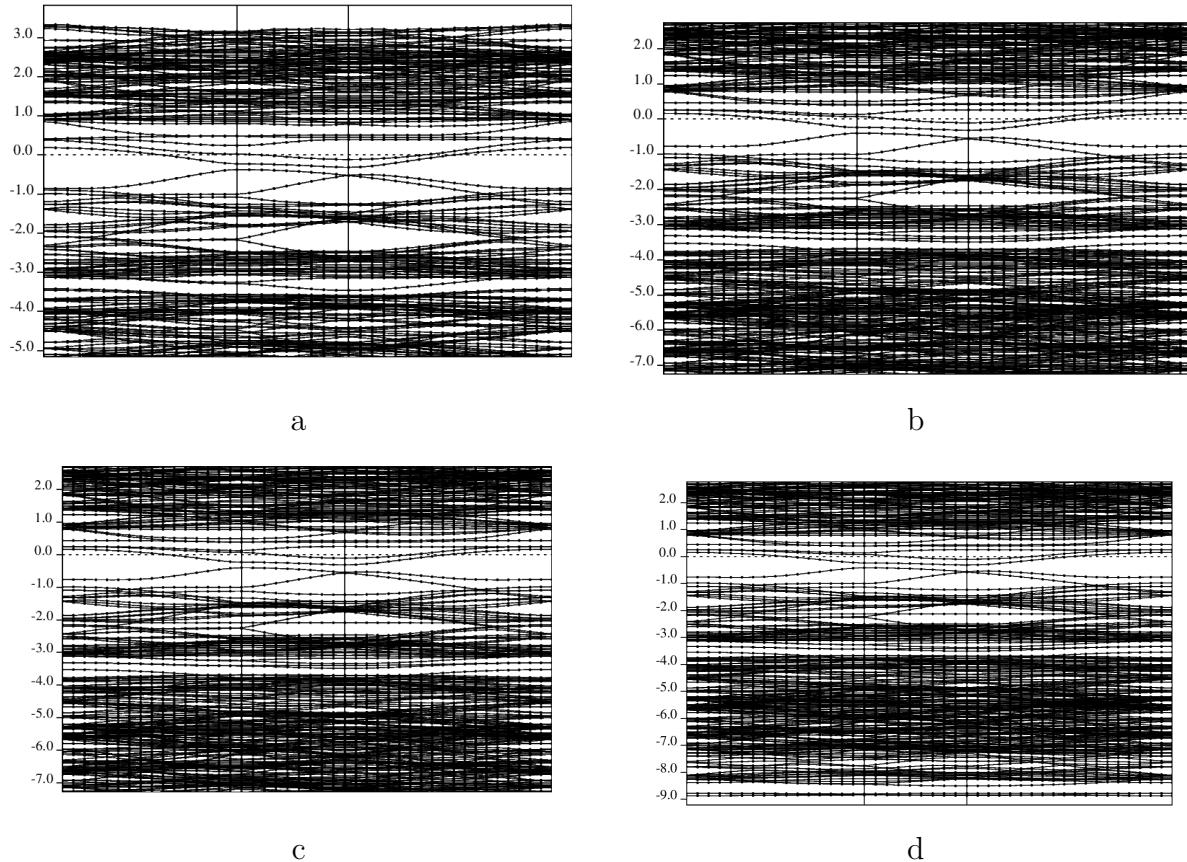


**Figure 3.6.1 – Bandes des empilements de monocouches de  $\text{MoO}_2$  non dopées.** Empilement vertical (a) et empilement horizontal(b). Le niveau de ferme a été pris comme référence.

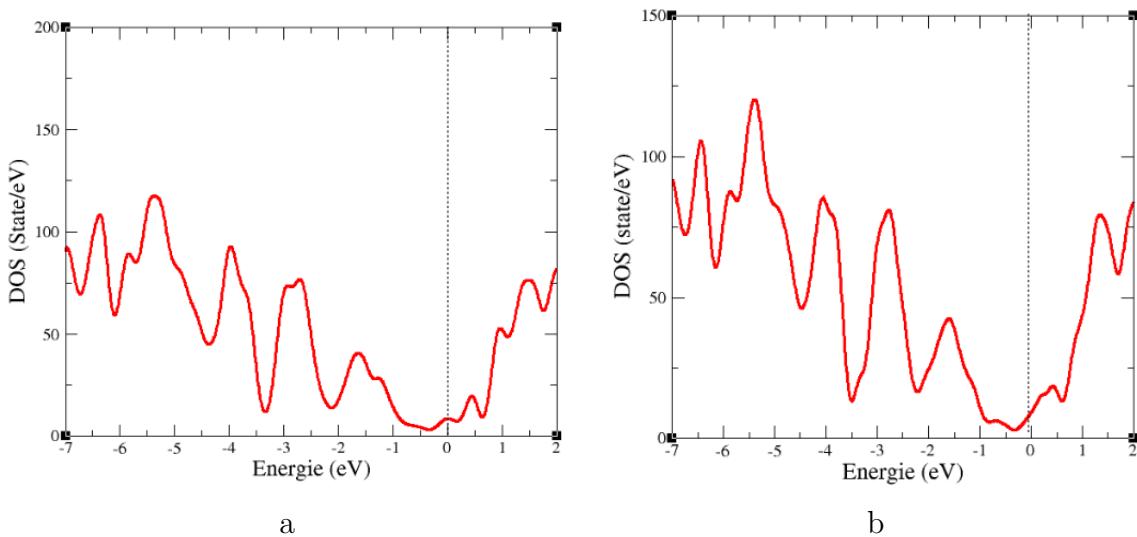
empilements verticaux dopés sont présentées à la figure 3.6.2 et ceux des empilements latéraux à la figure 3.6.4. Les résultats de la figure 3.6.2 montrent que les empilements verticaux dopés P et N (Couche supérieure dopée de Type n et inférieur dopée de type P pour les dopants N et F et inversement pour les dopants Nb et Tc) ont un caractère métallique, car il y a absence de bande interdite. Ce résultat était prévisible, car, d'après les résultats de la sous-section 3.4.1, nous avons effectué une juxtaposition de deux couches conductrices. L'absence de bande interdite fait de ces matériaux de bons conducteurs. Dans la pratique, ces matériaux peuvent être utiles pour la catalyse, mais aussi pour des anodes, des batteries au lithium, pour ce dernier cas, une étude de dynamique moléculaire pourrait apporter plus de précisions.

Les résultats de la figure 3.6.4 montrent que les empilements latéraux dopés P et N sont des semi-conducteurs. Ce résultat est logique, car étant donné un double dopage P-N, l'électron libéré par l'atome donneur va compenser le trou libéré par l'atome accepteur, ce qui ne privilégiera pas un type de conduction bien précis. Le semi-conducteur extrinsèque aura donc un comportement analogue au semi-conducteur intrinsèque, car il y a absence d'électrons libres dans la bande de conduction du matériau. Mais on remarque un dédoublement des bandes dans la direction  $M$  et l'apparition de nouveaux états dus à la présence des impuretés.

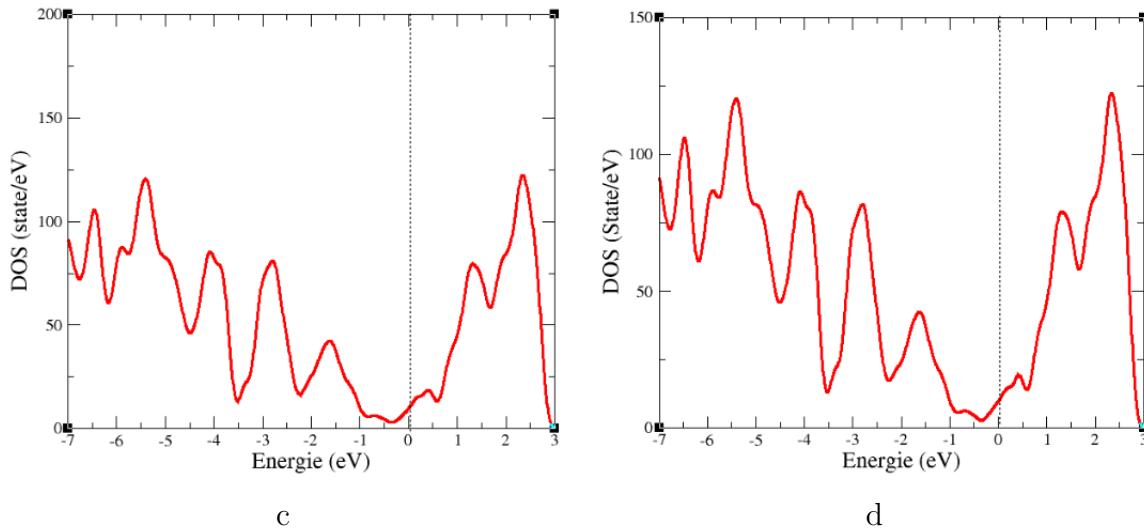
L'analyse de la densité d'état (figure 3.6.3) montre une absence de gap entre les bandes de valence et de conduction autour du niveau de Fermi, ce résultat prouve davantage le caractère métallique des structures dopées.



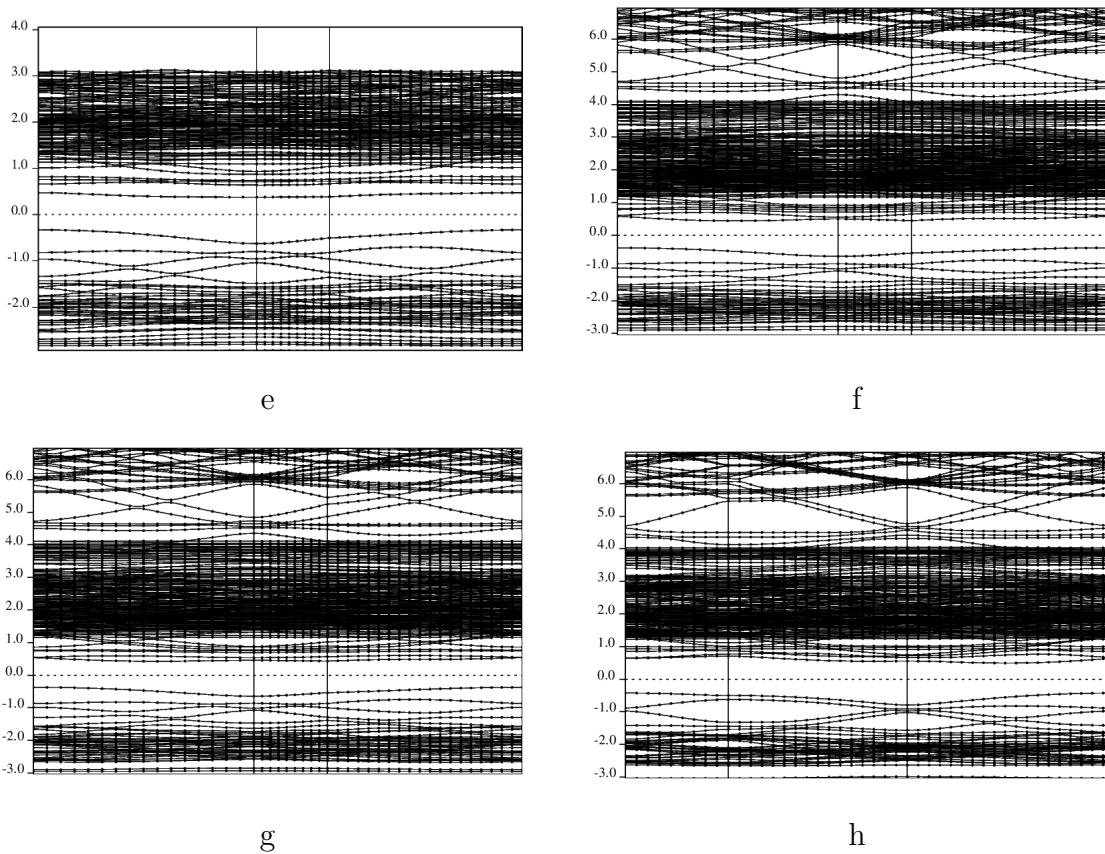
**Figure 3.6.2 – Bandes des empilements verticaux dopés P-N.** Le niveau de Fermi est pris comme référence. Les lettres a, b, c et d suivent l'ordre des structures de la figure 3.5.5



### 3.6. Étude des propriétés électroniques des empilements de la monocouche de MoO<sub>2</sub> dopés 49



**Figure 3.6.3 – Densité d'état des empilements verticaux dopés P-N.** Le trait en interrompu marque le niveau de Fermi. Les lettres *a*, *b*, *c* et *d* suivent l'ordre des structures de la figure 3.5.5



**Figure 3.6.4 – Bandes des empilements latéraux dopés P-N.** Le niveau de Fermi est pris comme référence. Les lettres e, f, g et h suivent l'ordre des structures de la figure 3.5.5

Les valeurs calculées de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs sont resumées dans le tableau 3.6.1. Ces gaps varient légèrement avec la position des impuretés.

**Tableau 3.6.1 – Gap des matériaux empilés horizontalement calculés avec la GGA.**

Matériaux	e	f	g	h
Gap (eV)	0,6825	0,79	0,7687	0,8786

### 3.6.2 Transfert de Charge à la jonction

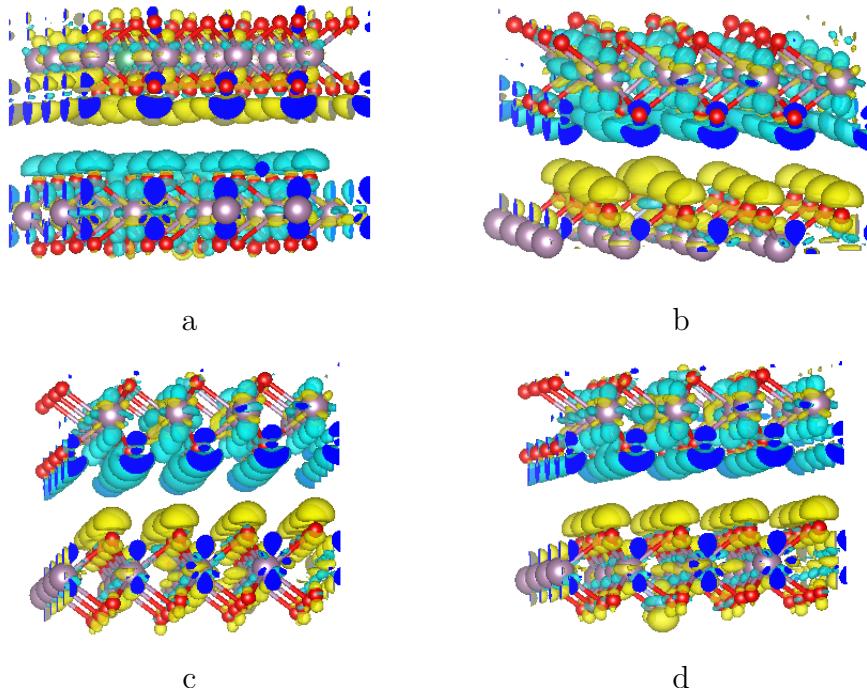
Le calcul de la différence de charges nous permet de voir comment le transfert de celles-ci se fait à la jonction. Il a été étudié pour les deux types d'empilements à partir de la relation mathématique suivante [72] :

$$\Delta\rho = \rho_{total} - \rho_P - \rho_N, \quad (3.6.1)$$

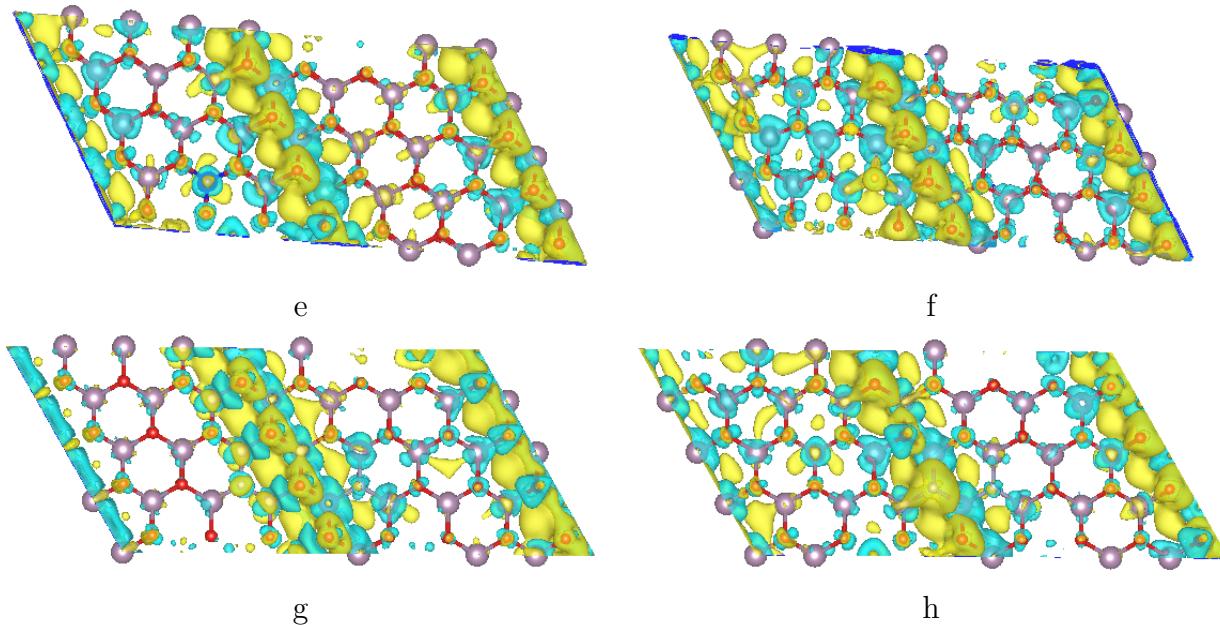
où

- $\rho_{total}$  est la densité de charge totale ;
- $\rho_P$  la densité de charge de la partie dopée P ;
- $\rho_N$  la densité de charge de la partie dopée N.

Le poids de chaque densité est pris égal à 1. Les figures 3.6.5 et 3.6.6 présentent les résultats obtenus.



**Figure 3.6.5 – Différences de charges des empilements verticaux dopés P-N. La précision des isosurfaces est de  $0.00037e/\text{\AA}^3$ . Les lettres a, b, c et d suivent l'ordre des structures de la figure 3.5.5**



**Figure 3.6.6 – Différences de charges des empilements latéraux dopés P-N.** La précision des isosurfaces est de  $0.00286\text{e}/\text{\AA}^3$ . Les lettres e, f, g et h suivent l'ordre des structures de la figure 3.5.5

Les différences de charges représentées dans les figures 3.6.5 et 3.6.6 montrent une zone d'accumulation de charges (couleur bleue) et une zone de déplétion de charges (couleur jaune).

Pour l'empilement vertical (figure 3.6.5), on note une accumulation de charges dans la partie dopée de type n et une déplétion de charges dans la partie dopée de type p. Cette accumulation (déplétion) est plus accentuée autour du dopant. On observe également un réarrangement de ces charges sur les surfaces internes des monofeuilletts dopés. Ces observations mettent en exergue un phénomène de physisorption dû à la présence des interactions de Van-der-Waals entre feuillets et des interactions dipolaires.

Pour l'empilement horizontal (figure 3.6.6), on note une zone d'accumulation et de déplétion de charges. Ces fortes accumulations et dépletions de charges sont localisées sur la zone de contact des feuillets dopés P et N. La déplétion de charges est nettement observée sur les atomes d'oxygène reliant les deux matériaux et l'accumulation de charges est observée autour des atomes de molybdène adjacents. Dans le reste du matériau, on note une légère répartition des charges, des charges négatives dans la zone dopée P et des charges positives dans la zone dopée n. Ces observations mettent en exergue un transfert de charges de la zone dopée n vers la zone dopée p.

Il ressort qu'une jonction P-N a été effectivement créée avec les monofeuilletts de dioxyde de molybdène dopés respectivement P et N.

L'utilisation de ces jonctions en pratique dépend du type d'application. Les jonctions verticales peuvent être utilisées en électrochimie, dans la catalyse, la purification de l'eau, la purification des gaz, anode dans les batteries (un calcul de dynamique moléculaire pourrait

apporter plus de précisions), etc. Tandis que, les empilements horizontaux qui sont des semi-conducteurs avec de très bons gaps peuvent trouver leurs applications dans l'électronique des diodes à jonction P-N, l'optoélectronique (capteurs, détecteurs, etc). Les jonctions latérales fabriquées offrent une plus large gamme d'utilisation dans l'électronique des semi-conducteurs par rapport aux jonctions verticales qui ont plutôt un caractère métallique.

## Conclusion

---

Le dioxyde de Molybdène est un semi-conducteur à gap indirect. L'étude du dopage par substitution P-N de sa supercellule  $4 \times 4$  avec l'Azote, le Niobium, le Fluor et le Technétium a montré un caractère métallique avec un soulèvement de bandes pour le dopage de type P et un abaissement pour le dopage de type N. Les empilements latéraux et horizontaux de cette monocouche dopée P-N ont montré un caractère métallique (absence de bande interdite) pour les empilements verticaux et semi-conducteur pour les empilements latéraux avec un gap variant entre 0.6825 eV à 0.8786 eV et présentent une forte adsorption. Les empilements verticaux peuvent être utilisés dans la catalyse, la séparation des gaz, la chromatographie d'adsorption et les batteries à anode au Lithium. Les empilements verticaux, grâce à leur émission dans l'infrarouge, trouvent leurs applications dans l'optoélectronique (photodétecteurs, LED, Cellules solaires) et la microélectronique.

## Conclusion Générale

Dans ce travail de recherche, nous avons effectué une étude DFT du dopage et n de la monocouche et des bicouches(cas de la jonction p-n) de dioxyde de molybdène. Nous avons utilisé la GGA comme approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, une grille de points  $6 \times 6 \times 1$  pour les monocouches et  $6 \times 6 \times 6$  pour les bicouches, les corrections de Van-der-Waals pour les bicouches, une énergie cinétique de coupure de  $55Ry$ . Le mode de dopage utilisé est le dopage par substitution où les atomes de Mo et O ont été substitué respectivement par les atomes de Nb et N pour un dopage de type p (respectivement Tc et F pour un dopage de type n). Il en ressort de cette étude que :

- La monocouche de dioxyde de molybdène intrinsèque cristallise dans le système hexagonal avec un paramètre de maille  $a = b = 2.825\text{\AA}$  et  $c = 15\text{\AA}$ . C'est un matériau stable du point de vue mécanique et thermodynamique ;
- La monocouche de dioxyde de molybdène pure est semi-conductrice à gap indirect. Le maximum de la bande de valence est localisé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction au point  $K$ . Les liaisons dans le matériau sont assuré par les orbitales 4d de Mo et 2p de O ;
- Un calcul de relaxation de la supercellule  $4 \times 4$  dopée a dévoilé une faible distorsion de la cellule en présence des dopants à cause leurs faibles énergies cinétiques ;
- Dans les monocouches dopées de type p, on remarque un soulèvement des bandes et le rapprochement du niveau de Fermi vers la bande de valence ce qui prouve bel et bien un cas de dopage de type p. La plus haute bande de la bande valence est partiellement inoccupée ce qui confère au matériau un comportement métallique ;
- Dans les monocouches dopées de type n, on remarque un abaissement des bandes et le rapprochement du niveau de Fermi vers la bande de conduction ce qui prouvent un cas de dopage N. La bande la plus basse de la bande de conduction est partiellement occupé ce qui confère au matériau un caractère métallique ;
- L'analyse des différences de charge montre pour le cas de l'azote et du Fluor, une forte déplétion de charges autour de ceux-ci et une accumulation de charges sur les atomes de molybdène adjacents. Le processus inverse se passe pour les atomes de Nb et Tc. Pour ces quatre cas, il y a formation des liaisons fortes entre l'impureté et ses plus proches voisins assurant la stabilité de la couche en présence du dopant. Ces propriétés montrent que les matériaux dopés peuvent trouver leurs applications dans la catalyse, la purification des gaz et des eaux, etc ;

- Les empilements verticaux et horizontaux effectués à partir des supercellules  $4 \times 4$  non dopées montrent qu'ils sont des semi-conducteurs avec des gaps respectivement d'environ  $0.86\text{eV}$  et  $0.92\text{eV}$  la distance d'équilibre est prise égale à  $5.9325\text{\AA}$  et le paramètre  $c = 22\text{\AA}$  pour éviter l'interaction entre bicouches ;
- Un calcul de relaxation en présence des dopants a relevé une légère distorsion du matériau ;
- Les empilements verticaux constitués de deux plans moléculaires un dopé de type P et un autre dopé de type n ont une absence de bande de conduction ;
- les empilements latéraux constitués de deux plans moléculaires, un dopé de type n et l'autre de type p sont des semi-conducteurs avec des gaps relativement faibles variant entre  $0.6825\text{eV}$  et  $0.8786\text{eV}$  ;
- L'analyse des différences de charges montre pour les empilements verticaux une accumulation de charge(couleur blue) dans la partie dopée n et une déplétion de charge(couleur jaune) dans la partie dopée p sur les plans intérieurs de l'empilement. Ce résultat montre une jonction sur laquelle existe les interactions de Van-der-Waals, ce qui permet aux charges de se réarranger sur les surfaces sur lesquelles ces forces existent : C'est le phénomène de physisorption. Ils trouvent leurs applications dans la catalyse, les batteries Lithium-ion, les dispositifs à émission de champ, etc ;
- L'analyse de la différence de charge des empilements latéraux montre une accumulation et une déplétion de charge dans la zone d'espace formée par la jonction. Ces matériaux peuvent être utilisés dans les capteurs infrarouges, les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs, etc ;

Dans la suite de ce travail, le saut de potentiel à la jonction pour le cas des empilements latéraux, l'analyse quantitative des densités de charges, la stabilité mécaniques des structures dopées, la mobilité des ions alcalins entre les feuillets de l'empilement vertical pourront être étudié.

## Bibliographie

- <sup>1</sup>K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D.-e. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA et A. A. FIRSOV, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, science **306**, 666-669 (2004) (cf. p. xi).
- <sup>2</sup>J.-H. CHEN, C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI et M. S. FUHRER, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>”, Nature nanotechnology **3**, 206-209 (2008) (cf. p. xi).
- <sup>3</sup>C. LEE, X. WEI, J. W. KYSAR et J. HONE, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, science **321**, 385-388 (2008) (cf. p. xi).
- <sup>4</sup>A. SPLENDIANI, L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C.-Y. CHIM, G. GALLI et F. WANG, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>”, Nano letters **10**, 1271-1275 (2010) (cf. p. xi).
- <sup>5</sup>Q. H. WANG, K. KALANTAR-ZADEH, A. KIS, J. N. COLEMAN et M. S. STRANO, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”, Nature nanotechnology **7**, 699-712 (2012) (cf. p. xi).
- <sup>6</sup>J. KIM et Z. LEE, “Phase Transformation of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides”, (2018) (cf. p. xi).
- <sup>7</sup>N. WAZIR, C. DING, X. WANG, X. YE, X. LINGLING, T. LU, L. WEI, B. ZOU et R. LIU, “Comparative Studies on Two-Dimensional (2D) Rectangular and Hexagonal Molybdenum Dioxide Nanosheets with Different Thickness”, Nanoscale research letters **15**, 1-9 (2020) (cf. p. xi).
- <sup>8</sup>R. TOKARZ-SOBIERAJ et M. WITKO, “Electronic properties of the active sites present at the (011) surface of MoO<sub>2</sub>”, Adsorption Science & Technology **25**, 583-596 (2007) (cf. p. 1).
- <sup>9</sup>L. WANG, Z.-L. XUE, A. HUANG et F.-F. WANG, “Mechanism and Kinetic Study of Reducing MoO<sub>3</sub> to MoO<sub>2</sub> with CO-15 vol% CO<sub>2</sub> Mixed Gases”, ACS omega **4**, 20036-20047 (2019) (cf. p. 1).
- <sup>10</sup>V. STOEBERL, M. ABBATE, L. ALVES, C. dos SANTOS et R. MOSSANEK, “X-ray spectroscopy and electronic structure of MoO<sub>2</sub>”, Journal of Alloys and Compounds **691**, 138-143 (2017) (cf. p. 1).
- <sup>11</sup>N. WAZIR, C. DING, X. WANG, X. YE, X. LINGLING, T. LU, L. WEI, B. ZOU et R. LIU, “Comparative Studies on Two-Dimensional (2D) Rectangular and Hexagonal Molybdenum Dioxide Nanosheets with Different Thickness”, Nanoscale research letters **15**, 1-9 (2020) (cf. p. 1, 6).

- <sup>12</sup>Y.-P. ZHU, J. K. EL-DEMELLAWI, J. YIN, S. LOPATIN, Y. LEI, Z. LIU, X. MIAO, O. F. MOHAMMED et H. N. ALSHAREEF, "Unprecedented surface plasmon modes in monoclinic MoO<sub>2</sub> nanostructures", *Advanced Materials* **32**, 1908392 (2020) (cf. p. 1, 2).
- <sup>13</sup>S. NISHANTHI, A. BARUAH, K. K. YADAV, D. SARKER, S. GHOSH, A. K. GANGULI et M. JHA, "New low temperature environmental friendly process for the synthesis of tetragonal MoO<sub>2</sub> and its field emission properties", *Applied Surface Science* **467**, 1148-1156 (2019) (cf. p. 1, 3).
- <sup>14</sup>Z. FAN, Z. WEI-BING et T. BI-YU, "Electronic structures and elastic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) : a comparative first-principles study", *Chinese Physics B* **24**, 097103 (2015) (cf. p. 1, 34, 35).
- <sup>15</sup>L. YANG, Q. GAO, Y. ZHANG, Y. TANG et Y. WU, "Tremella-like molybdenum dioxide consisting of nanosheets as an anode material for lithium ion battery", *Electrochemistry communications* **10**, 118-122 (2008) (cf. p. 2).
- <sup>16</sup>J. B. BOLAND, A. HARVEY, R. TIAN, D. HANLON, V. VEGA-MAYORAL, B. SZYDLOWSKA, A. GRIFFIN, T. STIMPEL-LINDNER, S. JASKANIEC, V. NICOLOSI et al., "Liquid phase exfoliation of MoO<sub>2</sub> nanosheets for lithium ion battery applications", *Nanoscale Advances* **1**, 1560-1570 (2019) (cf. p. 3, 5).
- <sup>17</sup>M. S. MCCRORY, "Synthesis, Characterization, and Application of Molybdenum Oxide Nanomaterials", (2017) (cf. p. 3, 4, 11).
- <sup>18</sup>L. WANG, Z.-L. XUE, A. HUANG et F.-F. WANG, "Mechanism and Kinetic Study of Reducing MoO<sub>3</sub> to MoO<sub>2</sub> with CO-15 vol CO<sub>2</sub> Mixed Gases", *ACS omega* **4**, 20036-20047 (2019) (cf. p. 4, 5).
- <sup>19</sup>F. ERSAN et S. SARIKURT, "Monitoring the electronic, thermal and optical properties of two-dimensional MoO<sub>2</sub> under strain via vibrational spectroscopies : a first-principles investigation", *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 19904-19914 (2019) (cf. p. 5).
- <sup>20</sup>E. PU, D. LIU, P. REN, W. ZHOU, D. TANG, B. XIANG, Y. WANG et J. MIAO, "Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets with good thermal stability and high conductivity", *AIP Advances* **7**, 025015 (2017) (cf. p. 6).
- <sup>21</sup>Y. LIANG, Z. YI, S. YANG, L. ZHOU, J. SUN et Y. ZHOU, "Hydrothermal synthesis and lithium-intercalation properties of MoO<sub>2</sub> nano-particles with different morphologies", *Solid State Ionics* **177**, 501-505 (2006) (cf. p. 6).
- <sup>22</sup>H.-S. KIM, J. B. COOK, S. H. TOLBERT et B. DUNN, "The development of pseudocapacitive properties in nanosized-MoO<sub>2</sub>", *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A5083 (2015) (cf. p. 6).
- <sup>23</sup>Y. LIANG, Z. YI, S. YANG, L. ZHOU, J. SUN et Y. ZHOU, "Hydrothermal synthesis and lithium-intercalation properties of MoO<sub>2</sub> nano-particles with different morphologies", *Solid State Ionics* **177**, 501-505 (2006) (cf. p. 6).
- <sup>24</sup>P. OU, Q. ZHOU, J. LI, W. CHEN, J. HUANG, L. YANG, J. LIAO et M. SHENG, "Facile ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis of MoO<sub>2</sub> nanospheres for high-performance supercapacitors", *Materials Research Express* **6**, 095044 (2019) (cf. p. 6).
- <sup>25</sup>R. ZHUANG, S. YAO, X. SHEN et T. LI, "Hydrothermal synthesis of mesoporous MoO<sub>2</sub> nanospheres as sulfur matrix for lithium sulfur battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **833**, 441-448 (2019) (cf. p. 6).
- <sup>26</sup>C.-h. GUO, G.-j. ZHANG, Z.-r. SHEN, P.-c. SUN, Z.-y. YUAN, Q.-h. JIN, B.-h. LI, D.-t. DING et T.-h. CHEN, "Hydrothermal synthesis and formation mechanism of micrometer-sized MoO<sub>2</sub> hollow spheres", *Chinese Journal of Chemical Physics* **19**, 543 (2006) (cf. p. 6).

- <sup>27</sup>M. MCCRORY, A. KUMAR et M. K. RAM, "Hydrothermal synthesis of MoO<sub>2</sub> nanoparticles directly onto a copper substrate", *Mrs Advances* **1**, 1051-1054 (2016) (cf. p. 6).
- <sup>28</sup>M. ZACH, K. INAZU, K. NG, J. HEMMINGER et R. PENNER, "Synthesis of molybdenum nanowires with millimeter-scale lengths using electrochemical step edge decoration", *Chemistry of materials* **14**, 3206-3216 (2002) (cf. p. 6).
- <sup>29</sup>D. KOZIEJ, M. D. ROSELL, B. LUDI, A. HINTENNACH, P. NOVÁK, J.-D. GRUNWALDT et M. NIEDERBERGER, "Interplay between size and crystal structure of molybdenum dioxide nanoparticles—synthesis, growth mechanism, and electrochemical performance", *Small* **7**, 377-387 (2011) (cf. p. 7).
- <sup>30</sup>Y. LIU, Y. QIAN, M. ZHANG, Z. CHEN et C. WANG, "Preparation of nano-sized amorphous molybdenum dioxide powders by use of  $\gamma$ -ray radiation method", *Materials research bulletin* **31**, 1029-1033 (1996) (cf. p. 7).
- <sup>31</sup>A. DILLON, A. MAHAN, R. DESHPANDE, P. PARILLA, K. JONES et S. LEE, "Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies", *Thin Solid Films* **516**, 794-797 (2008) (cf. p. 7).
- <sup>32</sup>C. ATACA, H. SAHIN et S. CIRACI, "Stable, single-layer MX<sub>2</sub> transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure", *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 8983-8999 (2012) (cf. p. 7, 8, 35).
- <sup>33</sup>C. JIAN, Q. CAI, W. HONG, J. LI et W. LIU, "Edge-Riched MoSe<sub>2</sub>/MoO<sub>2</sub> Hybrid Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction", *Small* **14**, 1703798 (2018) (cf. p. 7, 8).
- <sup>34</sup>N. DUKSTIENE, D. SINKEVICIUTE et A. GUOBIENE, "Morphological, structural and optical properties of MoO<sub>2</sub> films electrodeposited on SnO<sub>2</sub> glass plate", *Open Chemistry* **10**, 1106-1118 (2012) (cf. p. 8).
- <sup>35</sup>O. DE MELO, Y. GONZÁLEZ, A. CLIMENT-FONT, P. GALÁN, A. RUEDIGER, M. SÁNCHEZ, C. CALVO-MOLA, G. SANTANA et V. TORRES-COSTA, "Optical and electrical properties of MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique", *Journal of Physics : Condensed Matter* **31**, 295703 (2019) (cf. p. 8).
- <sup>36</sup>N. DUKSTIENE, D. SINKEVICIUTE et A. GUOBIENE, "Morphological, structural and optical properties of MoO<sub>2</sub> films electrodeposited on SnO<sub>2</sub> glass plate", *Open Chemistry* **10**, 1106-1118 (2012) (cf. p. 8).
- <sup>37</sup>F. ZENG, W.-B. ZHANG et B.-Y. TANG, "Electronic structures and elastic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) : a comparative first-principles study", *Chinese Physics B* **24**, 097103 (2015) (cf. p. 9, 43).
- <sup>38</sup>J. LIU, S. TANG, Y. LU, G. CAI, S. LIANG, W. WANG et X. CHEN, "Synthesis of Mo<sub>2</sub>N nanolayer coated MoO<sub>2</sub> hollow nanostructures as high-performance anode materials for lithium-ion batteries", *Energy & Environmental Science* **6**, 2691-2697 (2013) (cf. p. 10).
- <sup>39</sup>Q. YANG, Q. LIANG, J. LIU, S. LIANG, S. TANG, P. LU et Y. LU, "Ultrafine MoO<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries", *Materials Letters* **127**, 32-35 (2014) (cf. p. 10).
- <sup>40</sup>Q. TANG, Z. SHAN, L. WANG et X. QIN, "MoO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta* **79**, 148-153 (2012) (cf. p. 10).
- <sup>41</sup>V. ETACHERI, R. MAROM, R. ELAZARI, G. SALITRA et D. AURBACH, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries : a review", *Energy and Environmental Science* **4**, 3243-3262 (2011) (cf. p. 10).

- <sup>42</sup>Q. YANG, P. WANG, E. MA, H. YU, K. ZHOU, C. TANG, J. REN, Y. LI, Q. LIU et Y. DONG, “A sandwich-type electrochemical immunosensor based on Au@Pd nanodendrite functionalized MoO<sub>2</sub> nanosheet for highly sensitive detection of HBsAg”, *Bioelectrochemistry* **138**, 107713 (2021) (cf. p. 11).
- <sup>43</sup>H. MATHIEU et H. FANET, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition : Cours et exercices corrigés* (Dunod, 2009) (cf. p. 12).
- <sup>44</sup>W. KOHN, “Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals”, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253 (1999) (cf. p. 16).
- <sup>45</sup>E. BRUYER, “Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes LnTiO (Ln= lanthanides) et d’hétérostructures SrTiO/BiFeO”, thèse de doct. (Artois, 2012) (cf. p. 16).
- <sup>46</sup>M.-B. LEPESTIT, “Calculer des structures électroniques”, (2008) (cf. p. 16).
- <sup>47</sup>D. R. HARTREE, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, Published online by Cambridge University Press : (2008) (cf. p. 17).
- <sup>48</sup>S. COTTENIER, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2004) (cf. p. 17).
- <sup>49</sup>X. BLASE, “DFT- les fondements”, type (Ecole Semat, 2000) (cf. p. 17).
- <sup>50</sup>J. C. SLATER, “A simplification of the Hartree-Fock method”, *Physical review* **81**, 385 (1951) (cf. p. 18).
- <sup>51</sup>R. M. DREIZLER et E. K. GROSS, *Density functional theory : an approach to the quantum many-body problem* (Springer Science et Business Media, 2012) (cf. p. 19).
- <sup>52</sup>R. G. PARR, “W. Yang Density functional theory of atoms and molecules”, Oxford University Press **1**, 989 (1989) (cf. p. 19).
- <sup>53</sup>P. HOHENBERG et W. KOHN, “Inhomogeneous electron gas”, *Physical review* **136**, B864 (1964) (cf. p. 20).
- <sup>54</sup>P. HOHENBERG et W. KOHN, “Density functional theory (DFT)”, *Phys. Rev* **136**, B864 (1964) (cf. p. 20, 21).
- <sup>55</sup>W. KOHN et L. J. SHAM, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical review* **140**, A1133 (1965) (cf. p. 21).
- <sup>56</sup>P. A. DIRAC, “Note on exchange phenomena in the Thomas atom”, in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, t. 26, 3 (Cambridge University Press, 1930), p. 376-385 (cf. p. 23).
- <sup>57</sup>E. FERMI, “A statistical method for determining some properties of the atom”, *Rend. Accad* **6**, 602-607 (1927) (cf. p. 23).
- <sup>58</sup>A. DAL CORSO, A. PASQUARELLO, A. BALDERESCHI et R. CAR, “Generalized-gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids”, *Physical Review B* **53**, 1180 (1996) (cf. p. 23).
- <sup>59</sup>S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis”, *Canadian Journal of physics* **58**, 1200-1211 (1980) (cf. p. 23).
- <sup>60</sup>J. WHITE et D. BIRD, “Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations”, *Physical Review B* **50**, 4954 (1994) (cf. p. 24).

- <sup>61</sup>J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF, "Generalized gradient approximation made simple", Physical review letters **77**, 3865 (1996) (cf. p. 24).
- <sup>62</sup>A. D. BECKE, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", Physical review A **38**, 3098 (1988) (cf. p. 24).
- <sup>63</sup>C. ML et al., "Momentum-space formalism for the total energy of solids", (1979) (cf. p. 27).
- <sup>64</sup>H. J. MONKHOST et J. D. PACK, "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical review B **13**, 5188 (1976) (cf. p. 28).
- <sup>65</sup>J. C. PHILLIPS et L. KLEINMAN, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules", Physical Review **116**, 287 (1959) (cf. p. 29).
- <sup>66</sup>W. E. PICKETT, "Pseudopotential methods in condensed matter applications", Computer Physics Reports (1989) (cf. p. 29).
- <sup>67</sup>N. TROULLIER et J. L. MARTINS, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", Physical review B **43**, 1993 (1991) (cf. p. 30).
- <sup>68</sup>G. KRESSE et J. HAFNER, "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements", J. Phys. : Condens. Matter (1994) (cf. p. 30).
- <sup>69</sup>P. GIANNONZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCCIONI, I. DABO et al., "QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of physics : Condensed matter **21**, 395502 (2009) (cf. p. 30, 31).
- <sup>70</sup>S. SCANDOLO, P. GIANNONZI, C. CAVAZZONI, S. de GIRONCOLI, A. PASQUARELLO et S. BARONI, "First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package", Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials **220**, 574-579 (2005) (cf. p. 30).
- <sup>71</sup>F. ERSAN et S. SARIKURT, "Monitoring the electronic, thermal and optical properties of two-dimensional MoO<sub>2</sub> under strain via vibrational spectroscopies : a first-principles investigation", Physical Chemistry Chemical Physics **21**, 19904-19914 (2019) (cf. p. 34).
- <sup>72</sup>B. TANG, Z. G. YU, L. HUANG, J. CHAI, S. L. WONG, J. DENG, W. YANG, H. GONG, S. WANG, K.-W. ANG et al., "Direct n-to p-type channel conversion in monolayer/few-layer WS<sub>2</sub> field-effect transistors by atomic nitrogen treatment", ACS nano **12**, 2506-2513 (2018) (cf. p. 36, 41, 45, 50).
- <sup>73</sup>N. HUO, J. KANG, Z. WEI, S.-S. LI, J. LI et S.-H. WEI, "Novel and enhanced optoelectronic performances of multilayer MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> heterostructure transistors", Advanced Functional Materials **24**, 7025-7031 (2014) (cf. p. 43).
- <sup>74</sup>Y. GONG, J. LIN, X. WANG, G. SHI, S. LEI, Z. LIN, X. ZOU, G. YE, R. VAJTAI, B. I. YAKOBSON et al., "Vertical and in-plane heterostructures from WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> monolayers", Nature materials **13**, 1135-1142 (2014) (cf. p. 43).
- <sup>75</sup>J. HE, K. HUMMER et C. FRANCHINI, "Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>", Physical Review B **89**, 075409 (2014) (cf. p. 43).